

Universidade Federal de Santa Catarina
Centro Tecnológico
Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos

ESTUDO DO ENVASE A VÁCUO DE PRODUTOS
CÁRNEOS CURADOS E COZIDOS

Orientador: Professor Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado

MELISSA FERREIRA LOBATO

Engenheira de Alimentos

Florianópolis, dezembro de 2005.

COM ENORME GRATIDÃO À MINHA MÃE MARA.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos os que colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho, em especial:

Ao meu orientador, o Professor Ricardo Antonio Francisco Machado, pelo apoio e, sobretudo, pela valorização do meu trabalho.

Ao CTAGRO e FINEP, pela bolsa de desenvolvimento tecnológico industrial.

Ao meu colega de trabalho, José Adriano Kielling, pelas muitas horas de conversa sobre o tema deste trabalho.

Ao Bruno e a Cris, por se mostrarem sempre meus amigos, através de seus incentivos, críticas e conselhos.

Ao Paulinho, por me proporcionar momentos de descontração e de reflexão.

Aos meus Pais, por incentivarem meus estudos. Em particular a minha Mãe, pelo exemplo de dignidade e sabedoria.

A minha irmã, Ana Paula, e ao meu cunhado, Marcelo, pelos muitos momentos de alegria.

Ao meu amor, Henry, por estar sempre ao meu lado. Pela sua compreensão, paciência, amizade e cumplicidade. Por todos os momentos divididos e por todos os momentos de saudades.

SUMÁRIO

| | |
|-------------------------------|-------------|
| LISTAS DE FIGURAS..... | vii |
| LISTAS DE TABELAS..... | ix |
| ABREVIACÕES..... | x |
| RESUMO..... | xi |
| ABSTRACT..... | xiii |

CAPÍTULO I

| | |
|--|----------|
| INTRODUÇÃO..... | 2 |
| 1.1 OBJETIVOS..... | 5 |
| 1.2 JUSTIFICATIVA DO TEMA..... | 6 |
| 1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO..... | 7 |

CAPÍTULO II

| | |
|---|-----------|
| REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 8 |
| 2.1. OS PRODUTOS CURADOS..... | 8 |
| 2.1.1. Ação dos agentes externos na pigmentação do produto curado..... | 8 |
| 2.2. ESTRUTURA POLIMÉRICA A VÁCUO PARA PRODUTOS CÁRNEOS CURADOS..... | 12 |
| 2.2.1. O Polietileno..... | 12 |
| 2.2.2. A Poliamida..... | 14 |
| 2.2.3. Adesivos Químicos..... | 16 |
| 2.2.4. Os filmes de <i>nylon</i> | 17 |
| 2.2.5. O tratamento de descarga corona..... | 18 |
| 2.3 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS FILMES..... | 21 |
| 2.3.1. Propriedades mecânicas e de barreira..... | 21 |
| 2.3.2. Propriedades térmicas..... | 25 |

CAPÍTULO III

| | |
|--|-----------|
| MATERIAIS E MÉTODOS..... | 27 |
| 3.1. METODOLOGIA PARA CARACTERIZAÇÃO DO ENVASE..... | 27 |
| 3.3.1. O teste do borracheiro..... | 28 |
| 3.3.2. O mapeamento das lesões..... | 29 |
| 3.3.3 Acondicionamento das embalagens..... | 29 |
| 3.3.4 Pré-tratamento das embalagens..... | 30 |
| 3.2. ANÁLISE DOS FILMES..... | 31 |
| 3.2.1. Preparo das amostras, acondicionamento e medida de espessura..... | 31 |
| 3.2.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... | 31 |
| 3.2.3. Determinação das propriedades mecânicas..... | 32 |
| 3.2.4. Permeabilidade ao vapor d'água (PVA)..... | 33 |
| 3.2.5. Análise Termogravimétrica (TG)..... | 34 |

CAPÍTULO IV

| | |
|---|----|
| CARACTERÍSTICAS DE BARREIRA DOS COMPONENTES POLIMÉRICOS DO FILME MULTICAMADA DE PEBD/PA/PEBD..... | 35 |
| Referências Bibliográficas..... | 38 |

CAPÍTULO V

| | |
|--|-----------|
| ESTUDO DOS AGENTES DE PERDA DE VÁCUO ENVOLVIDOS NO ENVASE DE PRODUTOS CÁRNEOS CURADOS E COZIDOS..... | 39 |
| Resumo..... | 40 |
| Summary..... | 40 |
| 5.1. Introdução..... | 40 |
| 5.2. Material e Método..... | 42 |
| 5.2.1. Material..... | 42 |
| 5.2.2. Método..... | 43 |
| 5.3. Resultados..... | 43 |
| 5.3.1. Identificação dos agentes de lesão..... | 43 |
| 5.3.2. Caracterização do envase a vácuo de lingüiça calabresa..... | 47 |
| 5.4. Conclusão..... | 50 |
| 5.5. Referências Bibliográficas..... | 51 |

CAPÍTULO V

| | |
|--|-----------|
| EFEITO DO TRATAMENTO DE DESCARGA CORONA NO ENVASE A VÁCUO DE PRODUTOS CÁRNEOS CURADOS E COZIDOS..... | 52 |
| Resumo..... | 53 |
| Summary..... | 53 |
| 5.1. Introdução..... | 54 |
| 5.2. Materiais e métodos..... | 56 |
| 5.2.1. Material..... | 56 |
| 5.2.2. Análise experimental..... | 57 |
| 5.2.3. Mapeamento das lesões..... | 57 |
| 5.2.4. Análise topográfica e morfológica..... | 58 |
| 5.3. Resultados e discussão..... | 58 |
| 5.3.1. Análise da percentagem de defeitos por etapa do processo..... | 58 |
| 5.3.2. Análise da percentagem de defeitos para o filme com e sem o tratamento corona..... | 59 |
| 5.3.3. Análise topográfica e morfológica..... | 60 |
| 5.4. Conclusão..... | 62 |
| 5.5. Referências Bibliográficas..... | 63 |

CAPÍTULO VI

EFEITO DA UMIDADE RELATIVA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO FILME POLIMÉRICO MULTICAMADA (PEBD/PA/PEBD).....64

Resumo.....65

Summary.....65

6.1. Introdução.....66

6.2. Materiais e método.....67

6.2.1. O filme multicamada.....67

6.2.2. Preparo das amostras, acondicionamento e medida de espessura.....68

6.2.3. Determinação das propriedades mecânicas.....68

6.2.4. Análise estatística.....69

6.2.5. Análise termogravimétrica.....69

6.2.6. Determinação do acondicionamento das embalagens.....69

6.2.7 Pré-tratamento das embalagens.....70

6.3. Resultados e discussão.....71

6.4. Conclusão.....80

6.5. Agradecimentos.....81

6.6. Bibliografia.....81

CAPÍTULO VIII

CONCLUSÕES.....83

CAPÍTULO IX

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....85

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1.1. Participação dos diferentes tipos de embalagens no mercado de alimentos.

Figura 2.1. Ciclo da cor em carnes curadas.

Figura 2.2. Estrutura química da mioglobina.

Figura 2.3. – Esquema da estrutura parcialmente cristalina das poliamidas.

Figura 2.4. – Equações químicas das reações de polimerização de PA6 e PA6,6.

Figura 2.5. Esquema do equipamento para o tratamento corona com eletrodos de ponta e plano.

Figura 2.6 – Representação do processo de transformação de resinas em filmes, com destaque para o tratamento corona.

Figura 2.7 – Mecanismo para a formação de radicais livres na superfície do polietileno.

Figura 2.8 – Comportamento característico de uma curva de tensão-deformação para o polietileno.

Figura 2.9 – Esquema da permeação de gases e vapores através de materiais poliméricos.

Figura 2.10 – Representação esquemática da análise de polímeros utilizando a termogravimetria.

Figura 3.1 – Fluxograma dos testes realizados para a caracterização do envase.

Figura 3.2 – Ilustração da frente e do verso da folha mapa.

Figura 5.1 – Fluxograma do envase de lingüiça calabresa.

Figura 5.2 – Caracterização da etapa de selagem.

Figura 5.3 – Caracterização da etapa de encaixotamento.

Figura 5.4 – Caracterização da etapa de revisão.

Figura 5.5 – Ilustração de um palete incompleto de lingüiça calabresa.

Figura 6.1. Esquema do equipamento para o tratamento corona a pressão atmosférica.

Figura 6.2 – Mecanismo para a formação de radicais livres na superfície do polietileno.

Figura 6.3. Folha mapa para o rastreamento das lesões dos filmes com e sem o tratamento corona.

Figura 6.4. Percentagem de defeitos por etapa do processo de envase.

Figura 6.5. Percentagem de defeituosos para o filme com e sem o tratamento corona.

Figura 6.6 – Microscopia de superfície com aumento de 1500x do filme tratado por descarga corona.

Figura 6.7 – Microscopia de superfície com aumento de 1500x do filme não tratado por descarga corona.

Figura 6.8 – Microscopia de superfície com aumento de 1500x do filme tratado por descarga corona e com estampagem.

Figura 7.1 – Comportamento característico de uma curva de tensão-deformação para o polietileno.

Figura 7.2. – (a) Tensão de ruptura, em MPa, em função da variação da UR.

Figura 7.3 – Análise da UR na resistência do material polimérico.

Figura 7.4 – Análise da UR no módulo de Young do material.

Figura 7.5 – Análise da umidade relativa no alongamento do material.

Figura 7.6 – Termograma do filme polimérico.

Figura 7.7 – Análise do acondicionamento das embalagens, segundo o agente causador, para o branco, túnel e câmara de umidificação.

LISTAS DE TABELAS

Tabela 3.1 – Temperatura de calibração (°C), tempo de permanência (min), temperatura máxima atingida (°C) e tempo de injeção de vapor (s), para a câmara e túnel de umidificação.

Tabela 3.2 – Umidade relativas obtidas com soluções salinas supersaturadas a 35°C.

Tabela 5.1 – Listagem dos agentes de perda de vácuo, número de representantes e etapa do processo na qual ocorreu a identificação.

Tabela 5.2 – Percentagem de cada agente de perda de vácuo nas 5 repetições.

Tabela 5.3 – Localização nos paletes e nas caixas dos produtos com perda de vácuo, relativos ao encaixotamento.

Tabela 7.1 – Umidade relativas obtidas com soluções salinas supersaturadas a 35°C.

Tabela 7.2 – Temperatura de calibração (°C), tempo de permanência (min), temperatura máxima atingida (°C) e tempo de injeção de vapor (s), para a câmara e túnel de umidificação.

Tabela 7.3 – Tensão de ruptura (MPa), alongamento (mm), módulo de Young (MPa) e resistência (MPa/mm) em função da variação de UR.

Tabela 7.4 – Teste de probabilidade tipo 3 de distribuição log normal ($p < 0,05$) para o envase a vácuo de produtos cárneos curados e cozidos.

Tabela 7.5 – Descrição do tipo de acondicionamento com os respectivos agentes de lesão do filme polimérico.

Tabela 7.6 – Incidência de lesões para o experimento em duplicata e para o teste do branco.

ABREVIACÕES

EVA – Copolímero de etileno e acetato de vinila ou poli (etileno – co – acetato de vinila)

EVOH -

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

PA – Poliamida

PEAD – Polietileno de alta densidade

PEMD – Polietileno de média densidade

PEBD – Polietileno de baixa densidade

PELBD – Polietileno de baixa densidade linear

PET – Poli (tereftalato de etila)

PVA – Permeabilidade ao vapor de água

PVDC – Poli (cloreto de divinildieno)

TPVA – Taxa de permeabilidade ao vapor de água

TG – Análise termogravimética

Tg – Temperatura de transição vítrea

UR – umidade relativa

RESUMO

Para a definição da embalagem adequada de um produto cárneo é preciso classificá-lo como fresco ou processado, pois estes apresentam microflora e estado do pigmento químico diferenciado. Os produtos cárneos curados devem ser protegidos da ação da luz, evitando a descoloração; do oxigênio, minimizando a rancificação; da baixa umidade relativa, o que retarda a desidratação superficial do produto e da contaminação microbiana. A primeira etapa para identificar o principal requisito de proteção exercido pela embalagem é o estabelecer e quantificar o parâmetro crítico de qualidade do produto, e as variáveis que o afetam.

A vida de prateleira dos produtos curados pode ser prolongada com o acondicionamento a vácuo em embalagens flexíveis ou em atmosfera modificada, com filme de baixa permeabilidade a gases e ao vapor de água. O acondicionamento a vácuo em embalagens flexíveis consiste na remoção do ar do interior da embalagem plástica de alta barreira a gases, com boa termossoldabilidade e boa resistência mecânica. Estas embalagens podem ser sacos pré-formados, bobinas ou tubos, encolhíveis ou não e termosseláveis.

Uma das estruturas mais utilizadas para sacos não encolhíveis é a multicamada, sendo a poliamida a camada central, revestida em ambas as faces por adesivo químico e polietileno de baixa densidade. A poliamida confere à embalagem a característica de barreira aos gases e resistência mecânica, enquanto o polietileno as características termosselantes e barreira ao vapor de água. No entanto, o uso destas embalagens pode estar associado à ocorrência de lesões no filme polimérico, decorrentes do envase do produto. Estas lesões são responsáveis pela perda de vácuo da embalagem e conseqüente contato do produto com o oxigênio atmosférico, o que pode resultar na queda de sua qualidade nutricional e sensorial.

A busca por soluções para este problema recai nas propriedades mecânicas do filme polimérico, sendo que estas estão diretamente relacionadas com as condições de

acondicionamento a que são submetidos. A análise destas condições mostra que a resistência e o módulo de elasticidade do filme diminuem com o acréscimo da umidade relativa, o que pode ser explorado em um pré-tratamento da estrutura polimérica em câmaras de umidificação. Outros aspectos importantes estão sendo detalhados para a redução do número de defeituosos envolvidos neste processo, tal como a descrição e a caracterização do envase a vácuo de produtos cárneos curados e cozidos, a morfologia superficial da embalagem e a propriedade térmica do filme.

Palavras-chave: embalagem a vácuo, produtos cárneos curados.

ABSTRACT

In order to establish the best package for a meat product it is necessary to classify the meat as fresh or processed, once these products contain different natural microorganisms and chemical pigments. The cured meat products must be protected from the light action, preventing the discoloration; from the oxygen, to minimize the oxidation; from the low relative humidity, what can delay the superficial dehydration of the product; and from the microbiological contamination.

The shelf life of the cured products can be increased by the use of vacuum in the flexible package or in a modified atmosphere, with a polymeric film with a low permeability to gases and water vapor. The vacuum preservation for the flexible packages consists in removing the air from the inner part of plastic packages with a high barrier property to gases, good weldability and mechanic resistance. These packages can be pre-formed, bobbins or pipes, shrinkable or not, welded or stapled.

One of the most used structures for not shrinkable bags is the multiplayer film, being the polyamide, the central layer, covered in both sides by chemical adhesives and low-density polyethylene. The barrier to gases and the mechanic resistance of the package are due to the polyamide layer, while the polyethylene confers the water barrier characteristic and the weldability. However, the use of these packages can be associated to wounds occurrence in the polymeric film. These wounds are responsible for the vacuum loss in packages and also for the contact of the product with the atmospheric oxygen, what can result in the decrease of the sensorial quality.

The solution for those problems can not be found without studying the mechanical properties of the polymeric film and these properties are straightly related with the handling conditions to which the product is submitted. The analysis of these conditions shows that the resistance and elasticity module are reduced when the relative humidity is increased, making possible to solve the problem by treating the polymeric structure in humidification chambers. Other important aspects are being detailed for the reduction of the number of

defectives involved in this process, as the description of the vacuum packing process of the cured meat products, the analysis of the superficial morphology of the package and the thermal state of the film.

Keywords: Vacuum packing, cured meat products

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

De acordo com a Embanews (2005), o setor de alimentos se destaca na economia brasileira e hoje, sua participação corresponde a 9,2% do produto interno bruto. Um dos segmentos alimentícios que merece atenção particular é o da carne. As vendas externas de carne de aves, bovina e suína alcançaram 4,2 milhões de toneladas, com uma receita de US\$ 5,8 bilhões.

As embalagens flexíveis são amplamente utilizadas nas indústrias frigoríficas, devido à simples adaptação às linhas de produção, aos diferentes tipos de produtos, facilidade de manuseio, transporte e proteção ao alimento. Já os produtos cárneos curados são umas das principais vias que possibilitam a inovação e a expansão da indústria de carne. Daí a busca, por parte da indústria frigorífica, por pesquisas nestas áreas, o que vem a enfatizar a importância do estudo em questão.

A figura 1.1 mostra a participação dos diferentes tipos de embalagens no mercado de alimentos, no ano de 2003.

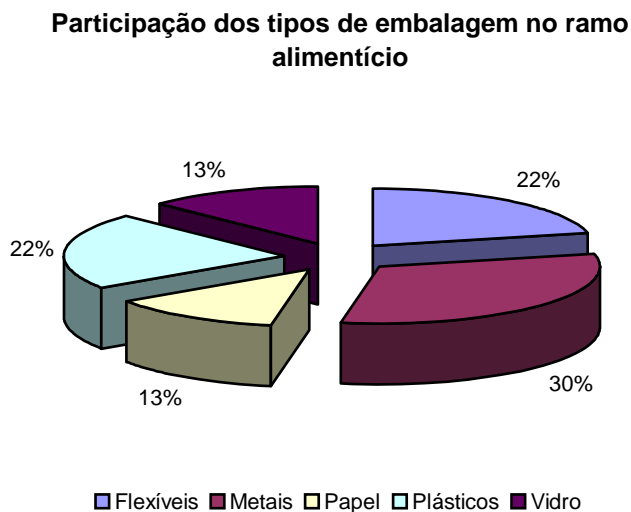


Figura 1.1. Participação dos diferentes tipos de embalagens no mercado de alimentos no Brasil (Emanews, 2005).

Para carnes e produtos cárneos a manutenção da qualidade pode ser obtida, por longos períodos, em embalagens que retardam a deterioração microbiológica, mantém a coloração desejável, retardam a perda de umidade e a oxidação de gorduras. Para a especificação de uma embalagem, além dos requisitos de proteção do produto, devem ser consideradas as tecnologias de fabricação dos materiais do filme polimérico, a legislação vigente, a vida-de-prateleira desejada, o mercado, dentre outros fatores. Buscando alternativa para suprir os aspectos citados, a embalagem a vácuo é a tendência de envase de produtos cárneos curados e cozidos, sendo este o objetivo de estudo do presente trabalho.

A coloração é amplamente afetada pelo nível de oxigênio no espaço-livre do produto pronto para distribuição e pela taxa de permeabilidade ao oxigênio do filme. Além de barreira ao oxigênio, o material polimérico deve apresentar baixa taxa de permeabilidade ao vapor de água, a fim de minimizar a desidratação superficial. A embalagem também deve apresentar boa resistência mecânica, para reduzir lesões nas operações de manuseio e distribuição. Outro aspecto importante a ser citado é a capacidade de termossoldabilidade da embalagem, pois é necessário minimizar problemas de perda de vácuo do produto final. E por fim, o filme polimérico deve permitir impressão de alta qualidade e boa transparência, garantindo assim a identificação do produto, do fabricante, das instruções de uso, dentre outras informações importantes ao consumidor.

A fim de se obter todas estas características em uma embalagem polimérica muitas vezes se torna necessário o uso de estruturas multicamadas. Dentre os polímeros comumente utilizados podem-se citar a PA, PET, EVOH, PVDC, em combinação com outros substratos como o PEBD, EVA, PEBDL e ionômeros. Nestas estruturas a PA atua como barreira ao oxigênio, ao mesmo tempo em que confere boa resistência mecânica ao material. O PEBD confere ao filme características termosselantes e de barreira ao vapor d'água. O adesivo químico é a substância capaz de unir estes dois materiais.

Para este estudo foi selecionado um produto cárneo curado e cozido de alta produção na indústria frigorífica, a lingüiça calabresa, analisado seu processo de envase, o impacto das características da embalagem neste processo, as características mecânicas do filme

polimérico, a propriedade de barreira ao vapor d'água e as propriedades térmicas do polímero.

Para a análise do envase a vácuo foram caracterizados os agentes de lesão da embalagem e as respectivas etapas nas quais estes foram identificados, buscando estabelecer as percentagens de perdas envolvidas no processo.

Neste trabalho foi estudado um filme polimérico composto por cinco camadas, cuja espessura total é de 120 μ m, sendo 36 μ m de PA e 84 μ m de PEBD. Devido aos polímeros presentes nesta estrutura, foi analisada a influência do tratamento de descarga corona no envase a vácuo de produtos cárneos curados e cozidos, sendo este tratamento extensamente utilizado na indústria para permitir a impressão de estampas de alta qualidade. O PEBD possui superfície inerte e hidrofóbica, portanto para melhorar a qualidade da estampagem ou a adesão de adesivos químicos, necessita de uma natureza mais hidrofílica, que pode ser propiciada pela submissão da estrutura polimérica a descarga corona.

As características mecânicas do filme polimérico foram determinadas com ensaios de tensão de ruptura, de alongamento, de resistência e do módulo de elasticidade. A fim de se estabelecer as variações destas propriedades nas diversas condições de uso industrial e de estocagem foram analisadas diferentes umidades relativas. As várias condições de temperatura foram anteriormente estabelecidas para este filme polimérico por Mergen (2004) e serão reportadas neste trabalho.

A propriedade de barreira ao vapor de água foi estabelecida buscando identificar uma tendência de comportamento deste parâmetro com a variação da umidade relativa.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi o estudo do envase a vácuo de produtos cárneos curados e cozidos. Para a sua realização foi selecionado um produto específico disponível nos mercados locais, a lingüiça calabresa, e sua respectiva embalagem.

Os objetivos específicos incluem:

- Caracterização do envase a vácuo dos produtos cárneos curados e cozidos;
- Efeito do tratamento de descarga corona no envase a vácuo de produtos cárneos curados e cozidos;
- Efeito da água como plastificante da embalagem;
- Caracterização da embalagem do produto quanto às propriedades mecânicas, microestrutura e propriedades de permeação e térmicas.

1.2 JUSTIFICATIVA DO TEMA

Este estudo foi realizado como forma de se buscar alternativas para a redução das perdas envolvidas no setor de embalagens a vácuo de produtos cárneos curados. Toda a pesquisa foi baseada na identificação e caracterização dos agentes causadores de perda de vácuo e na busca de alterações no processo industrial que possam reduzir o percentual de substituição de embalagens danificadas durante o envase.

O interesse do estudo se concentrou na busca por melhorias ao processo de envase, não existindo o foco no desenvolvimento de novas estruturas para as embalagens. Houve sim, a preocupação pelo estudo de medidas simples e práticas que minimizassem as perdas atuais, que podem ser identificadas na maioria das indústrias frigoríficas do país.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Este estudo está estruturado em capítulos. O primeiro capítulo apresenta a introdução ao assunto, os objetivos do trabalho e a justificativa do tema. O segundo capítulo apresenta a revisão bibliográfica referente à ação dos agentes externos na pigmentação dos produtos curados, a estrutura polimérica a vácuo estudada nesta dissertação, suas principais propriedades mecânicas, de barreira e térmicas e o processo de produção dos filmes poliméricos.

No terceiro capítulo estão descritos os materiais utilizados e os procedimentos para a caracterização do envase dos produtos cárneos curados e cozidos, o efeito da descarga corona nesta etapa, além da metodologia utilizada para a caracterização das amostras da embalagem.

Do quarto ao sétimo capítulo estão expostos os resultados experimentais e suas respectivas discussões críticas. No oitavo capítulo se encontram as conclusões do trabalho. E por fim, o nono capítulo apresenta as referências bibliográficas utilizadas.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo foi dividido em três seções; na primeira, é apresentada a ação dos agentes externos na pigmentação do produto curado; na segunda, é descrita a estrutura polimérica a vácuo estudada e na terceira, as propriedades fundamentais dos filmes, como as mecânicas, térmicas e de barreira.

2.1. OS PRODUTOS CURADOS

2.1.1. Ação dos agentes externos na pigmentação do produto curado

O uso de embalagens adequadas é um dos atributos que confere maior proteção ao alimento e, conseqüentemente, prolonga sua vida útil. Desta maneira, a correta determinação do material da embalagem é fundamental. Esta especificação está relacionada com o tipo de produto, e com a ação dos agentes externos na sua degradação. Para o perfeito entendimento da ação de cada agente externo na pigmentação dos produtos curados é necessário compreender o ciclo da cor nas carnes curadas.

Kramlich et al., (1973 apud Cassens, 1997) o processo atual para a manufatura da carne curada deve incorporar sal, nitrito, agente redutor (como o ascorbato) e outros ingredientes que conferem sabor ao produto. A carne é processada na temperatura de pasteurização, convencionalmente utilizando fumaça, e muitas vezes embalada a vácuo, obtendo como produto final uma carne de coloração rosada e sabor específico. Segundo Cassens (1997), cabe enfatizar que a indústria frigorífica sofreu recentes mudanças em resposta à busca do consumidor por alimentos mais saudáveis, o que resultou em uma geração de novos produtos. A principal alteração foi a redução do índice de gordura, havendo a necessidade

de novos estudos da carne curada moderna, a fim de elucidar o comportamento dos agentes de cura nesta nova geração de produtos curados.

De acordo com Sarantópoulos (1991), na maioria dos produtos curados a oximioglobina presente na carne é oxidada a metamioglobina (MetMb), devido à ação do nitrito. A decomposição do nitrato no processo de cura dá origem ao óxido nítrico (NO), que irá se combinar com a MetMb formando o pigmento nitrosilmetamioglobina (nitrosil-MetMb). Pode acontecer ainda mais uma reação de redução entre a nitrosil-MetMb e o NO originando a nitrosilmioglobina (nitrosil-Mb). O aquecimento do produto curado a 50-60°C é responsável pela desnaturação da globulina, a região protéica do pigmento, e resulta na formação do nitrosohemocroma, responsável pela coloração rósea e brilhante, características das carnes curadas. A oxidação do pigmento nitrosohemocroma pelo oxigênio ou por agente microbianos resulta em porfirinas verdes, amarelas ou sem cor. A figura 2.1 representa esquematicamente o ciclo da cor nas carnes curadas.

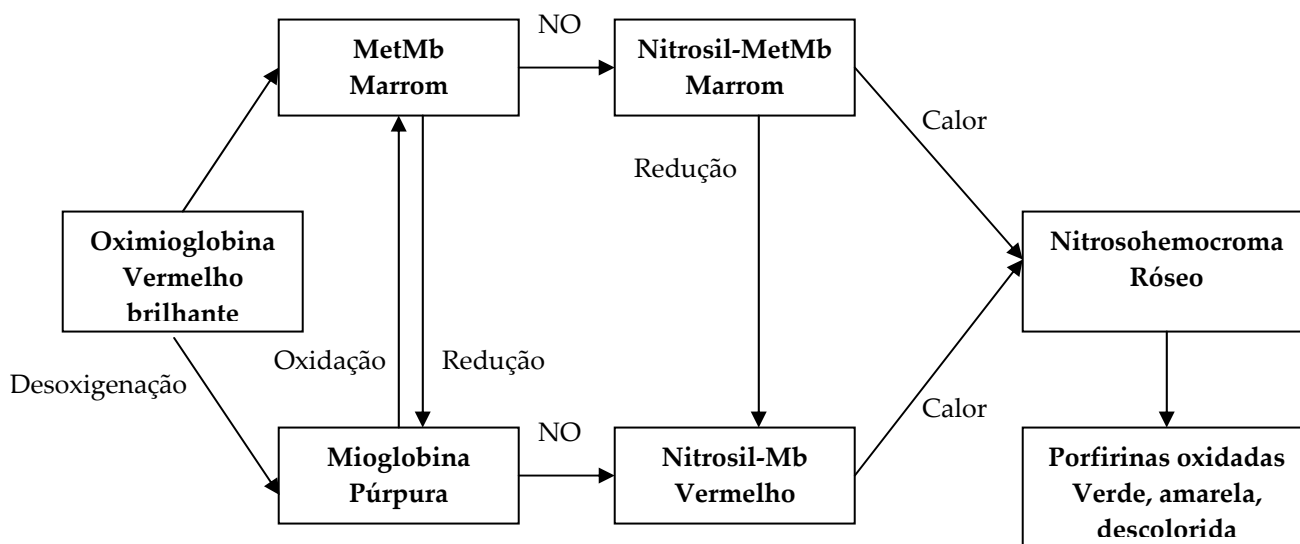


Figura 2.1. Ciclo da cor em carnes curadas (Rizvi, 1981 apud Sarantópoulos, 1991, p.22).

Outro aspecto importante a ser salientado é a influência da luz nesta reação, que favorece a dissociação do óxido nítrico da estrutura heme, ocasionando a descoloração do produto. Tarladgis (1962 apud Sarantópoulos, 1991, p.22) menciona que a descoloração, catalisada pela luz é crítica, pois as técnicas de comercialização expõem os produtos em

prateleiras iluminadas. Cabe enfatizar ainda que, para o mesmo tempo de exposição e intensidade luminosa, o filamento de tungstênio, a luz incandescente e fluorescente possui o mesmo potencial de perda de cor para os produtos curados. Segundo Zanardi et al. (2002), a estabilidade da cor dos produtos curados fatiados é extremamente importante, pois estes são mais susceptíveis a oxidação devido a grande área de contato com oxigênio e com a luz. Logo, as condições de armazenamento e varejo devem ser otimizadas para minimizar o efeito da descoloração.

Rizvi (1981 apud Sarantópoulos, 1991, p.23) comenta ainda que o desenvolvimento da cor marrom na superfície do produto ocorre tanto pela alteração química, ou seja, devido à concentração de nitrosohemocroma, quanto pela desidratação superficial. Sendo ambos conseqüentes de estocagem a alta temperatura e a baixa umidade relativa.

Para Zanardi et al. (2002), o relacionamento entre causa e efeito do processo oxidativo de lipídeos e pigmentos não está completamente elucidado, ou seja, não se sabe se a oxidação de lipídeos causa a oxidação de pigmentos ou vice e versa. Diversos autores concordam sobre o feito de lipídeos oxidados na oxidação da mioglobina. Os α,β -aldeídos insaturados, como por exemplo o 2-heptanal, 2-nonemal e 4-hidroxi-2-nonemal, pertencem a uma classe de produtos de oxidação de lipídeos que realçam a oxidação da mioglobina (Agerbo et al., 1992 apud Zanardi et al., 2002). Em contra-partida, existe uma forte evidência de que os pigmentos hemo iniciam a oxidação de lipídeos, como por exemplo, o peróxido de hidrogênio, reduzido pela microflora, pode reagir com a metamioglobina, originando o íon Fe^{4+} e Fe^{5+} , que possuem atividade pró-oxidante de lipídeos (Kanner & Harel, 1985; Newman et al., 1991; Rhee et al., 1987; Skibsted, 1996 apud Zanardi et al., 2002).

O nitrito, utilizado sobretudo para inibir a atividade do *Clostridium botulinum*, é responsável também por complexar o ferro heme da mioglobina, o que confere um efeito protetor na oxidação de lipídeos. A mioglobina é uma proteína globular complexa, formada por um peptídeo, a globulina, e por um grupo prostético, chamado heme, responsável pela

sua cor. Esse grupo heme consiste de um átomo central de ferro e um anel porfirínico plano (Venturini, 2003), tal como ilustrado na figura 2.2.

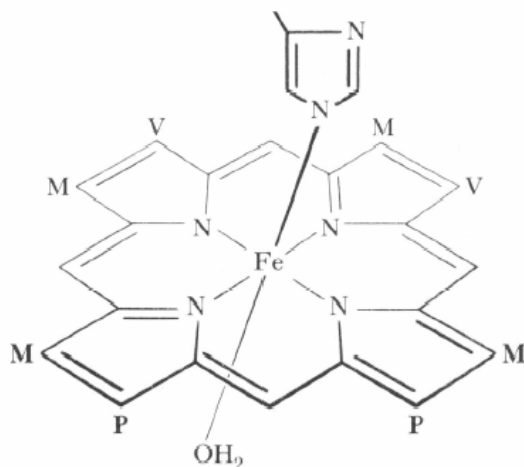


Figura 2.2. Estrutura química da mioglobina (Venturini, 2003).

A reação entre a mioglobina e o nitrito eleva o percentual de nitrosilmioglobina, portanto o óxido nítrico consumido nesta reação passa a ser limitante para o ferro heme, o que minimiza a oxidação de lipídeos (Zanardi et al., 2002).

Existe uma grande preocupação quanto ao limite máximo empregado de nitrito nos compostos curados, pois “O nitrito é convertido em óxido nítrico, um agente ativo que pode reagir com as aminas secundárias para formar nitrosaminas carcinogênicas”, Cassens (1997).

Segundo dados do Ministério da Saúde (1998), o nitrito de sódio é classificado como conservante e pode ser adicionado na quantidade máxima de 0,015g/100g de produto. O limite máximo de nitrato de sódio empregado é de 0,003g/100g. No processo atual de fabricação de produtos curados o nitrato raramente é empregado, sendo utilizada a quantidade máxima de um agente redutor, tal como o ascorbato e o eritorbato (Cassens, 1997). O Ministério da Saúde (1998) classifica estes agentes redutores como acidulantes e podem ser empregados na quantidade suficiente exigida pelo processo.

Um fato interessante vinculado à ingestão de nitrato por seres humanos é que uma parcela deste componente, presente no sistema circulatório, é secretada pelas glândulas salivares. A flora microbiana da cavidade bucal reduz o nitrato a nitrito, que será ingerido. Aproximadamente 25% do nitrato ingerido são excretados pelas glândulas salivares e 20% do nitrato salivar são reduzidos a nitrito. Logo, 5% do nitrato ingerido são reduzidos a nitrito na saliva e reconsumido, dando início a um ciclo (Cassens, 1997).

Para Cassens (1997), devido ao processo de cura, a temperatura de pasteurização e a embalagem a vácuo, o produto conservará as características de frescor e de segurança por várias semanas, supondo a manutenção da cadeia do frio.

2.2. ESTRUTURA POLIMÉRICA A VÁCUO PARA PRODUTOS CÁRNEOS CURADOS

Os filmes para embalagens a vácuo podem ser encolhíveis ou não, termoformáveis ou não e, preferencialmente, termosseláveis. A composição, espessura e propriedade do filme é função da sua aplicação e vida útil. Para Oliveira (1996), a estrutura mais comumente utilizada para a embalagem a vácuo de produtos cárneos curados e cozidos é não encolhível e combina de três a cinco camadas de poliamida e polietileno ou poliolefinas especiais. Nesta estrutura a poliamida atua como barreira aos gases, ao mesmo tempo em que confere boa resistência mecânica ao material. A capacidade termosselante e de barreira ao vapor d'água é fornecida pelo polietileno.

2.2.1. O Polietileno

O polietileno utilizado na fabricação de embalagens pode ter contato direto com o alimento, pois possui boa resistência química, além de ser termosselável e prover uma excelente barreira a umidade. Pode ser utilizado na fabricação de estruturas em monocamada ou em laminados, ou coextrusados com outros polímeros ou papel cartão.

Segundo Sarantópoulos et al. (2002), os polietilenos podem ser lineares ou ramificados, homo ou copolímeros, sendo o outro comonômero um alceno, ou um composto com um grupo funcional polar, dentre outros. A estrutura básica do polietileno é $(-\text{CH}_2-)_n$, com ramificações em maior ou menor quantidade. O grau de ramificação e o seu comprimento exercem influência sobre as características do material, pois são obstáculos para a formação de cristais. Uma relação inversamente proporcional é estabelecida entre o grau de ramificação e a cristalinidade, ou seja, quanto menor o grau de ramificação das cadeias, maior a cristalinidade e, conseqüentemente, a densidade do polímero. Os polietilenos são constituídos de uma fase cristalina, responsável pela resistência do material, e uma fase amorfa, que circunda as regiões dos cristalitos, contribuindo para a elasticidade, maciez e flexibilidade do material.

A densidade é o mais importante parâmetro que governa as propriedades do polietileno, sendo inclusive classificados de acordo com a faixa de densidade que se encontram, tal como citado a seguir:

Polietileno de Alta Densidade (PEAD); 0,940 – 0,970 g/cm³

Polietileno de Média Densidade (PEMD); 0,926 – 0,939 g/cm³

Polietileno de Baixa Densidade (PEBD); 0,915 – 0,940 g/cm³

Polietileno de Baixa Densidade Linear (PEBDL); 0,915 – 0,926 g/cm³

Polietileno de Muito Baixa Densidade; 0,890 – 0,915 g/cm³

O PEBD é produzido a alta pressão e temperatura, através da polimerização por radicais livres. Como se trata de uma polimerização aleatória, ocorre a formação de um polímero ramificado, composto de longas moléculas com a cadeia principal de diferentes tamanhos, comprimentos variados e ramificações variadas. A menor cristalinidade apresentada pelos polietilenos está entre 40 e 60%, cuja densidade varia de 0,910 a 0,940g/cm³.

O PEBDL é bastante similar ao PEBD, sendo a principal distinção entre as resinas as ramificações da cadeia mais curtas para o PEBDL, o que confere maior linearidade às moléculas do polímero. O controle da densidade é estabelecido pela adição de

comonômeros, como o buteno, hexeno ou octeno, que regulam o tamanho das ramificações da cadeia. As propriedades do PEBDL são intermediárias às do PEBD e do PEAD.

2.2.2. A Poliamida

De acordo com Araújo (2002), as poliamidas ou nylons foram inicialmente sintetizados por Wallace H. Carothers da Empresa Dupont em 1935, sendo a consolidação e desenvolvimento deste polímero por aplicações na forma de fibras têxteis. Somente em 1941, outros produtos foram obtidos por extrusão e injeção. Em 1950, a poliamida já estava largamente difundida.

A estrutura molecular desta classe de polímeros se caracteriza pela repetição de grupos funcionais amida (-CONH-) ao longo da cadeia polimérica, intercalados por seqüências de grupos metilenos (-CH₂-). Tais polímeros são denominados poliamidas alifáticas, enquanto as que apresentam anéis benzênicos em sua unidade de repetição são poliamidas aromáticas.

Este grupo possui dois átomos carregados em sua fórmula estrutural, o oxigênio da carbonila e o nitrogênio da amida, que conferem características polares. Uma forte atração entre o oxigênio de uma cadeia e o nitrogênio da cadeia vizinha é estabelecida, formando ligações intermoleculares alinhadas, as pontes de hidrogênio. Estas são responsáveis pelas características de rigidez, estabilidade térmica, mecânica e regularidade das cadeias da poliamida. O grau de cristalização de um polímero é favorecido pela linearidade de suas cadeias, massa molar e força motriz. As cadeias poliméricas dobram-se de forma ordenada, originando cristalitos que podem ser alinhados por esforços mecânicos de estiramento, o que aumenta a resistência do material neste sentido. A figura 2.3 apresenta a representação do arranjo molecular de polímeros semi-cristalinos, como a poliamida.

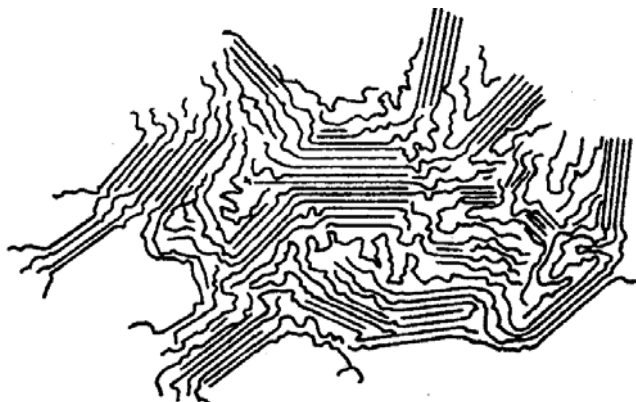


Figura 2.3. – Esquema da estrutura parcialmente cristalina das poliamidas (Araújo, 2002).

As propriedades do material não dependem somente do grau de cristalinidade, mas também do tamanho médio, distribuição e orientação dos cristalitos formados. O método de processamento do polímero resulta em diferentes estruturas morfológicas. Ao contrário de outros materiais, poliamidas podem variar o grau de cristalinidade em 40%, dependendo das condições do processamento, como por exemplo: a PA6 resfriada lentamente pode atingir entre 50 e 60% de cristalinidade, enquanto que se for submetida ao resfriamento rápido em peças de espessura reduzida, o grau de cristalinidade é de 10%.

As poliamidas são de fácil obtenção e processamento, possuindo assim grande aplicabilidade industrial, Vieira (2002). A indústria automobilística conta com uma grande gama de produtos deste polímero, tais como: velocímetros, ventiladores para motores, reservatórios para fluídos de freios. Outro ramo industrial a ser citado é o alimentício, principalmente no que diz respeito à conservação dos alimentos, as embalagens. A aplicabilidade nesta área está relacionada com propriedades, como: a rigidez e temperatura ambiente, resistência a reagentes químicos e solventes e resistência à oxidação.

Segundo Araújo (2002), quanto à obtenção as poliamidas podem ser: (a) produzidas a partir da reação de policondensação entre diaminas e ácidos dicarboxílicos e (b) produzidas a partir da policondensação de aminoácidos. A figura 2.4 apresenta as reações de polimerização das duas poliamidas de maior consumo no mercado.

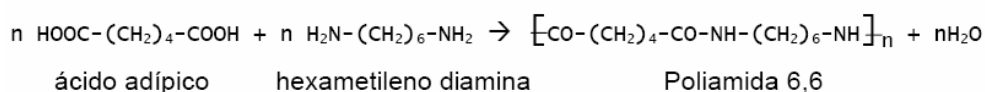
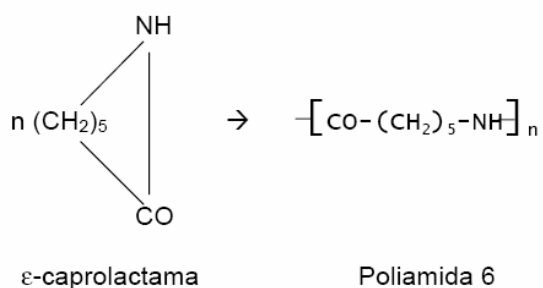


Figura 2.4. – Equações químicas das reações de polimerização de PA6 e PA6,6 (Araújo, 2002).

A nomenclatura das poliamidas apresenta números que indicam o número de átomos de carbono presentes entre os grupos amida do polímero. O primeiro algarismo indica o número de átomos de carbonos presentes na diamida usada como monômero, enquanto o segundo indica o número de átomos de carbono do ácido dicarboxílico. No caso das poliamidas produzidas por aminoácidos, a nomenclatura indica o número de átomos de carbono presentes no aminoácido.

A poliamida possui elevada temperatura de transição vítrea (temperatura na qual ocorrem modificações nas propriedades do polímero), entre 25 e 55°C. Abaixo desta temperatura, o polímero é duro e, acima desta, se torna macio e elástico, como uma borracha. Em temperaturas muito superiores a Tg o polímero funde e torna-se um líquido viscoso.

2.2.3 Adesivos Químicos

Os adesivos são definidos como qualquer substância capaz de unir dois materiais. As forças intermoleculares (pontes de hidrogênio e forças de *Van der Waals*) são as

responsáveis pelos mecanismos de união entre dois plásticos, sendo as etapas especificadas a seguir:

- o adesivo deve aderir à superfície de cada substrato, através de uma força de ligação adesiva;
- apresentar uma força de atração interna de suas moléculas;
- após a união de dois substratos por um adesivo há a formação de uma estrutura de cinco regiões distintas: substrato 1 / interface entre o substrato 1 e o adesivo / adesivo / interface entre o substrato 2 e o adesivo / substrato 2.

Um requisito importante para todos os tipos de adesivos é que eles estejam líquidos durante a etapa de aplicação, que sejam capazes de molhar a superfície do substrato. Os adesivos podem ser classificados de várias formas, através do método de solidificação, tipo de polímero, tipo de solvente ou categoria de aplicação. O método de solidificação consiste em classificar o adesivo de acordo com a sua conversão de líquido para sólido, podendo se encaixar nas categorias de tipo de adesivo a base de água, a base de solvente, *hot melts* e termofixos. O adesivo a base de água, de modo geral, trata-se de uma emulsão de poliacetato de vinila que solidifica por desidratação. Os a base de solvente solidificam por perda de solventes, que são compostos orgânicos voláteis. No entanto o uso deste tipo de adesivo está bastante limitado por diversas regulamentações ambientais, de saúde e segurança. Os *hot melts* solidificam por perda de calor, este tipo de adesivo não necessita de diluente ou solvente, sendo 100% sólidos. Muitas aplicações em alta velocidade requerem o uso de *hot melt*, devido ao seu curto tempo de solidificação. Os termofixos geralmente são sistemas 100% sólidos baseados em pré-polímeros líquidos que podem ser polimerizados à sua forma sólida após a aplicação, através de mecanismos de iniciação de reação.

2.2.4. Os filmes de *nylon*

Segundo Sarantópoulos et al. (2002), a maior parte das poliamidas utilizadas para a fabricação de embalagens alimentícias se encontra na forma de filmes, sendo as mais empregadas neste ramo os *nylons* 6, 6,6 e 11.

As características predominantes que ditam a aplicação deste polímero são:

- propriedades mecânicas;
- propriedades de barreira ao oxigênio e a aromas;
- propriedades óticas de transparência e brilho;
- resistência térmica, devido ao elevado ponto de fusão, e química, pois é inerte a maioria das substâncias;
- termoformagem.

As propriedades dos filmes são afetadas pelo tipo de resina utilizada em sua fabricação, o uso de aditivos, as condições de processamento, o que envolve a taxa de resfriamento e estiramento, a construção estrutural do filme, através da espessura das camadas e suas respectivas posições e a ação do meio ambiente, sobretudo devido à interferência da temperatura e da umidade relativa.

Os *nylons* são muito permeáveis ao vapor de água e absorvem umidade, que exerce um efeito plastificante no polímero, acarretando a redução na resistência à tração, no módulo de elasticidade, na rigidez e nas propriedades de barreira a gases e vapores orgânicos. A resistência ao impacto e a flexibilidade aumentam com a absorção de umidade. De maneira geral o efeito da absorção da água nas propriedades dos *nylons* de baixo número, tais como o PA6 e PA6,6, é mais acentuado, ou seja a medida que aumenta o número de carbonos na cadeia diminui a sensibilidade à umidade.

2.2.5 O tratamento de descarga corona

A grande maioria dos materiais poliméricos possui superfície quimicamente inerte, não porosa e com baixa energia livre o que acarreta a não aderência de outras substâncias. Do ponto de vista de contaminação superficial esta característica é positiva, porém o mesmo não pode ser dito para a estampagem destes filmes poliméricos.

Segundo Park (2001), o PEBD é um exemplo de tais características, pois possui superfície inerte e hidrofóbica. Portanto para melhorar a qualidade da estampagem ou a

adesão de adesivos químicos, necessita de uma natureza mais hidrofílica. Pode-se dizer ainda, que as tintas e adesivos não aderem ao polietileno porque este é derivado de hidrocarbonetos puros e não possui grupos polares em sua estrutura. Segundo Matsunaga (2000), o tratamento de descarga corona é extensamente utilizado na indústria para melhorar a capacidade de interação entre as camadas dos polímeros que constituem uma embalagem, para permitir a impressão de estampas de alta qualidade e garantir a selagem dos adesivos por calor.

Na indústria, o equipamento utilizado para o tratamento por descarga corona é empregado na linha de produção após o processo de transformação das resinas em filmes em um processo contínuo. A figura 2.5 apresenta um esquema de transformação de resinas em filmes, com a respectiva localização do efeito corona no processo.

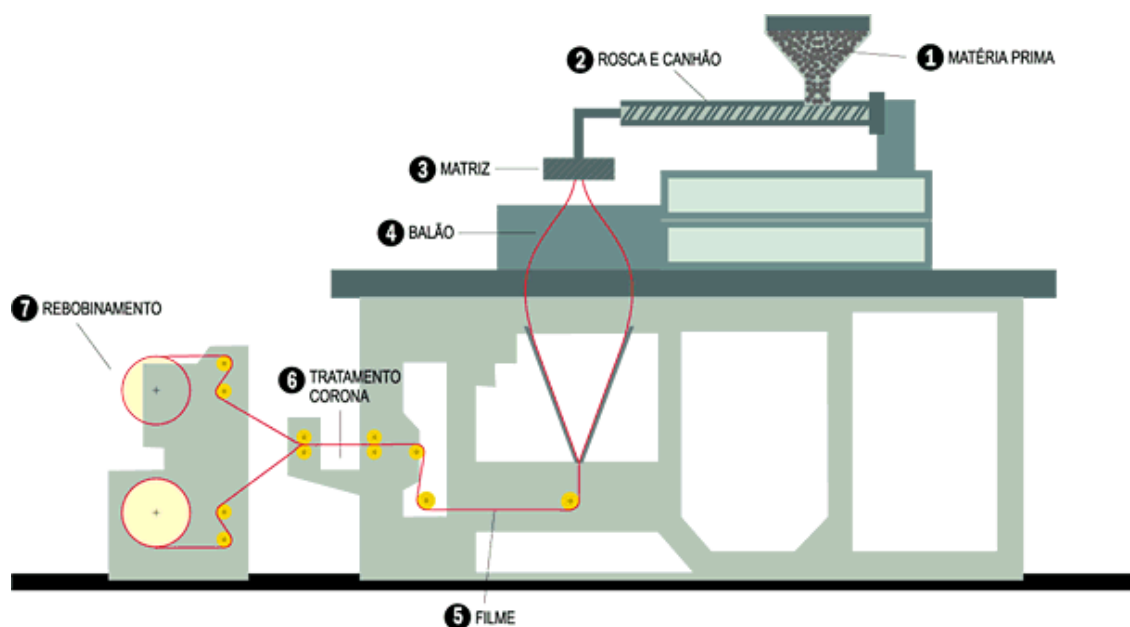


Figura 2.5 – Representação do processo de transformação de resinas em filmes, com destaque para o tratamento corona.

A descarga corona é produzida em uma mistura gasosa (ar, N_2 , O_2) quando um potencial elétrico adequado é aplicado entre dois eletrodos metálicos. Nas regiões de alto campo elétrico, ocorre a ionização do gás produzindo o vento corona e as espécies ativas. O

vento corona nada mais é do que a colisão de elétrons, e as espécies ativas são os íons e as moléculas excitadas.

Os parâmetros que influenciam nas propriedades superficiais dos filmes tratados pelo corona são: tensão aplicada, distância entre a ponta e o filme, tempo de exposição ao tratamento, atmosfera utilizada, umidade relativa e temperatura.

A figura 2.6 mostra esquematicamente o equipamento utilizado para o processo de descarga corona com elétrons de ponta e plano.

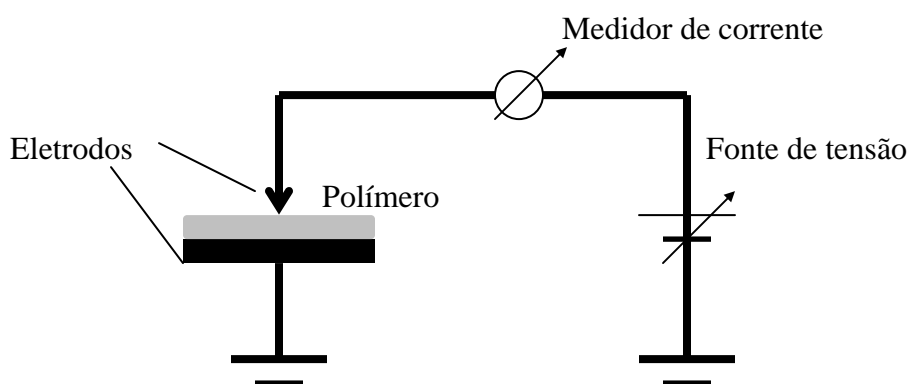


Figura 2.6. Esquema do dispositivo para o tratamento corona com eletrodos de ponta e plano (Sellin, 2004).

O processo de descarga corona consiste no fornecimento de energia através de uma descarga de alta frequência, na ordem de 3,0 KHz ou maior, que provoca a quebra de cadeia de superfície do PEBD com a retirada de átomos de H e a formação de radicais livres. Tal processo é aplicado buscando agregar as características de molhabilidade do polímero, para que ocorra a interação com o solvente presente na tinta e tenha como resultado filmes com alta qualidade de impressão.

Para Seeböck (2001), o fenômeno de molhabilidade de um sólido por um líquido é mais facilmente entendido pelo ângulo de contato (θ). A molhabilidade é favorecida pela baixa energia livre interfacial, alta energia superficial do sólido e baixa energia livre superficial do líquido. A energia de superfície de muitos polímeros pode ser aumentada

consideravelmente com a diminuição drástica do ângulo de contato com a água. O valor do ângulo varia de 0° a 180° , sendo que em $\theta = 0^\circ$ o líquido molha completamente a superfície do sólido e espalha-se a uma taxa dependente da viscosidade do líquido e da rugosidade da superfície e para $\theta > 0^\circ$ o líquido molha parcialmente a superfície do sólido.

Como resultado do tratamento corona têm-se o aumento da energia de superfície, através da introdução de grupos polares (Matsunaga, 2000). Este tratamento conduz a formação de uma camada de macromoléculas de baixa massa molecular, com muitos grupos carbonil e etileno. A figura 2.7 mostra o mecanismo para a formação de radicais livres e oxidação na superfície do filme de polietileno.

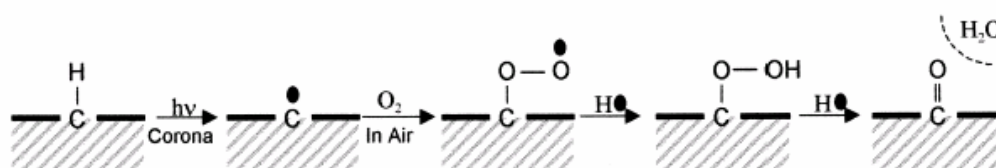


Figura 2.7 – Mecanismo para a formação de radicais livres na superfície do polietileno (Matsunaga, 2003).

2.3 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS FILMES

2.3.1 Propriedades mecânicas e de barreira

De acordo com Vieira (2002), o conhecimento das propriedades mecânicas dos materiais poliméricos é extremamente importante, pois estas ditam a aplicação industrial do polímero. As propriedades mecânicas determinam a respostas dos materiais às influências mecânicas externas, estando associadas à capacidade de desenvolver deformações reversíveis e irreversíveis e de apresentar resistência à fratura.

Para Barreto (2003), a deformação elástica ou módulo de elasticidade consiste na habilidade dos materiais de recuperarem a sua forma inicial, após sofrerem uma deformação. Esta deformação é diretamente proporcional à tensão aplicada, sendo expressa

em força por unidade de área. A figura 2.8 mostra uma curva de tensão-deformação típica para o polietileno.

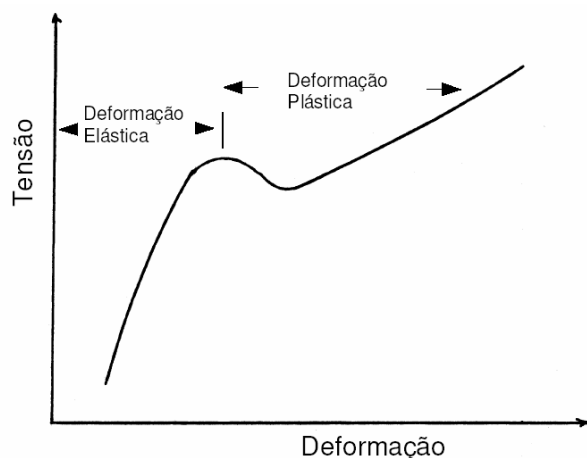


Figura 2.8 – Comportamento característico de uma curva de tensão-deformação para o polietileno (Barreto, 2003).

O ponto de início da deformação é denominado ponto *Yield*, até este ponto a elongação é reversível. O módulo de Young é determinado a partir da inclinação da curva de tensão (σ) *versus* deformação (ϵ), na região elástica, cuja elongação é reversível. Os polímeros com alta cristalinidade apresentam valores do módulo de Young mais elevados. Em termos práticos, o módulo de elasticidade é um indicador da rigidez do filme, sendo que quanto maior o módulo, mais rígido é o material.

As propriedades mecânicas de um filme polimérico são afetadas pela sua composição, além da influência da cristalinidade e da massa molecular. A presença de outro componente, como nas blendas poliméricas, ou uso de aditivos é responsável por comportamentos e aplicabilidades distintas.

Segundo Sarantópoulos (2002), um dos objetivos dos ensaios mecânicos é orientar o desenvolvimento de materiais e de estruturas e permitir a especificação e a avaliação da qualidade do material de embalagem.

Como já foi exposto anteriormente, as embalagens devem proteger os alimentos de fatores ambientais, como os gases, a luz, o vapor de água e odores, ou seja, devem constituir uma barreira que impeça ou dificulte o contato entre o alimento e o meio externo. É justamente a capacidade de resistência a tais fatores definida como a barreira de uma embalagem. Atualmente, estão disponíveis no mercado inúmeras opções de embalagens plásticas flexíveis com diferentes características de barreira para atender às novas exigências de mercado, com custo reduzido, capaz de mudar a imagem do produto, que sejam adequadas às novas condições de distribuição e comercialização.

A quantificação das propriedades de barreira a gases, vapor de água, vapores orgânicos e luz baseiam-se em medições padronizadas. A barreira a gases é avaliada em termos da taxa de permeabilidade a gases, ou seja, pela quantidade de gás que atravessa uma unidade de área superficial do material da embalagem por unidade de tempo, a determinada temperatura e sob certo gradiente de pressão parcial do gás de teste e de determinada umidade relativa. Para o acondicionamento de produtos cárneos a vácuo, esta é uma propriedade de extrema importância. Outra propriedade fundamental é a barreira a umidade, que é medida como a taxa de permeabilidade ao vapor de água, que é a quantidade de água que passa através de uma unidade de área da embalagem por unidade de tempo, a uma determinada temperatura e umidade relativa.

A proteção que a embalagem oferece contra as trocas gasosas e de vapores com o ambiente depende de sua integridade, o que inclui a selagem, e a permeabilidade do material. Os gases e vapores passam pela embalagem plástica por um fluxo através de uma descontinuidade do material (como microporos, microfuros e fraturas) ou pela permeação ou efeito solubilização-difusão.

Mergen (2004) afirma que o processo de permeação de gases e vapores através das lacunas intermoleculares do filme plástico, acontece em três etapas: a absorção e solubilização do permeante no polímero; a difusão e absorção de permeante através do polímero, devido à ação de um gradiente de concentração; e a dessorção e evaporação do

permeante na face do polímero. A figura 2.9 ilustra os três mecanismos de transferência de massa descritos acima:

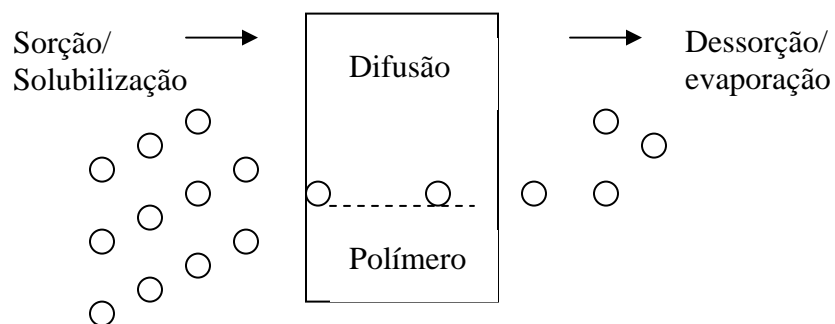


Figura 2.9 – Esquema da permeação de gases e vapores através de materiais poliméricos.

As regiões não cristalinas do polímero são responsáveis pelo transporte difusivo, pois estas se movimentam e geram espaços vazios. A solubilidade do permeante no polímero é fundamental tanto na difusão, quanto na sua dessorção e evaporação, sendo a força motriz envolvida neste processo a força de Van der Waals.

O coeficiente de permeabilidade, P , é dado pela relação entre o coeficiente de difusibilidade, D , e o coeficiente de proporcionalidade da Lei de Henry, S , tal como na equação 2.1.

$$P = D.S \quad (2.1)$$

O coeficiente de permeabilidade deve ser determinado somente quando o estado estacionário for atingido, ou seja, quando iguais quantidades do permeante chegam e saem do polímero. Caso isto não seja respeitado, um valor inferior ao real será estabelecido, visto que nesta etapa do processo a solubilização do permeante no polímero é dominante.

2.3.2. Propriedades térmicas

Segundo Santana (2004), a análise térmica é o conjunto de técnicas, através da qual a propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.

De acordo com Alcântara (2003), as propriedades térmicas dos materiais poliméricos são observadas quando a energia térmica, isto é, o calor é fornecido ou liberado pelo material. A capacidade de transferir calor é medida pela condutividade térmica, a capacidade de armazenar calor é avaliada pelo calor específico e as alterações dimensionais, devido às mudanças de temperatura, estimadas pela expansão térmica.

A análise térmica pode ser realizada através de uma série de técnicas que medem mudanças das propriedades físicas ou químicas dos materiais poliméricos em função da temperatura. Dentre estas análises inclui-se a termogravimétrica (TG), que mede o ganho ou perda de massa em função da variação da temperatura.

As técnicas termoanalíticas fornecem resultados na forma de curvas, as quais contêm as informações a respeito da variação do parâmetro medido. Na figura 2.10 apresenta a exemplificação da curva característica de TG da análise de polímeros.

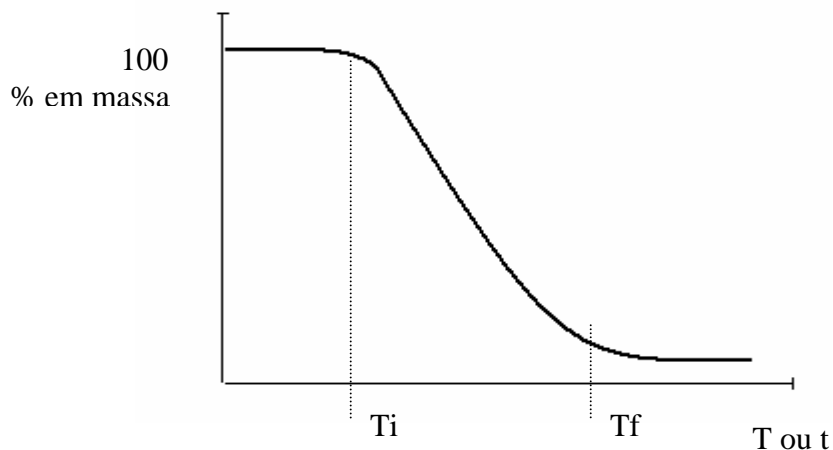


Figura 2.10 – Representação esquemática da análise de polímeros utilizando a termogravimetria (Lucas et al., 2004).

Na termogravimetria, o parâmetro medido é a massa, através da detecção do ganho ou perda de massa que ocorre na amostra em função da variação de temperatura, ou tempo (a temperatura constante). O sensor utilizado nesta análise é uma termobalança.

Na figura 2.10 são identificadas duas temperaturas importantes: a T_i , definida como a menor temperatura em que pode ser detectado o início da variação de massa, em um determinado conjunto de condições experimentais, e T_f , definida como a menor temperatura que indica que o processo responsável pela variação de massa foi concluído.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo foi dividido em duas seções. Na primeira, está descrita a metodologia para a caracterização do envase para produtos cárneos curados e cozidos e, na segunda, são descritos os procedimentos experimentais utilizados nas análises da embalagem do produto.

3.1. METODOLOGIA PARA CARACTERIZAÇÃO DO ENVASE

A caracterização do envase do produto cárneo curado e cozido foi desenvolvida em um frigorífico local, buscando avaliar os agentes de lesões à embalagem. O produto analisado foi a lingüiça calabresa embalada em sacos plásticos multicamadas. Esta estrutura possui 120 μm de espessura, sendo 36 μm de poliamida e 84 μm de PEBD.

A amostragem analisada corresponde a 240 unidades do produto já embalado, coletadas ao longo de diferentes turnos de produção, sendo que o número mínimo de amostras foi estabelecido pelo *CODEX STAN 233-1969*. Os ensaios foram realizados com 5 repetições.

Para fins de contextualização, convencionou-se que os experimentos foram iniciados num dia “n”, previamente definido. No dia n, 240 unidades do produto já embalado e selado foram coletadas na saída da seladora a vácuo e estocadas em um container, por no mínimo 18h. É importante observar que os pacotes foram colocados delicadamente no interior do container, evitando a ocorrência de novas lesões na embalagem, obedecendo ao empilhamento máximo de 24 unidades, conforme recomendação do fabricante.

No dia n+1, todas as amostras do container foram analisadas, observando detalhadamente os possíveis agentes de lesão ao sistema de envase, até a etapa de selagem. Somente as embalagens “saudáveis” foram submetidas ao encaixotamento, o que possibilita estabelecer a influência desta etapa no processo. As embalagens defeituosas selecionadas

nesta primeira verificação foram submetidas ao teste do borracheiro, sempre que necessário.

Após o encaixotamento, as amostras foram paletizadas e estocadas, por no mínimo 18h. No dia $n+2$, todas as caixas foram abertas para a verificação da presença de embalagens com lesão. Mais uma vez, as defeituosas foram submetidas ao teste do borracheiro e as saudáveis submetidas à próxima etapa do processo, a revisão de vácuo.

O sistema de revisão de vácuo foi adotado pelo frigorífico para evitar que as embalagens com problema de perda de vácuo, decorrente do processo de envase, cheguem ao consumidor. Esta etapa consistiu em estocar toda a produção em câmaras de resfriamento, por no mínimo 18h, para posterior revisão dos pacotes. Nesta revisão, os pacotes não foram retirados do interior das caixas de papelão, ocorreu apenas uma verificação visual.

No dia $n+3$, todas as caixas foram submetidas à inspeção visual dos pacotes. As amostras defeituosas tiveram suas embalagens substituídas, enquanto as saudáveis foram liberadas para distribuição.

Este procedimento foi reproduzido para as 5 repetições.

A Figura 3.1 apresenta o fluxograma dos testes descritos para a caracterização do envase a vácuo de produtos cárneos curados e cozidos.

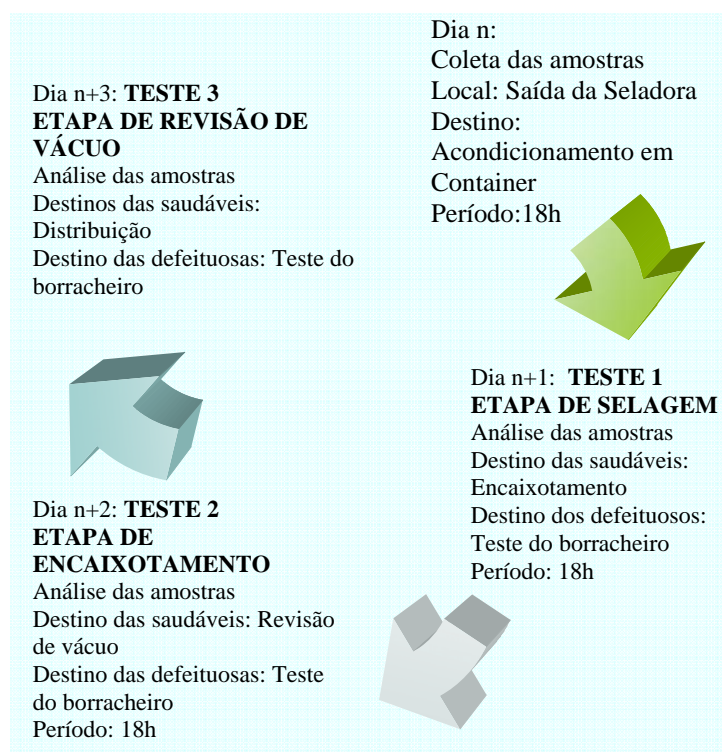


Figura 3.1 – Fluxograma dos testes realizados para a caracterização do envase.

3.3.1 O teste do borracheiro

O teste do borracheiro é um procedimento simples e prático adotado pelas indústrias para verificar a integridade da embalagem. Através deste procedimento, pode-se classificar o tipo de lesão da embalagem, e conseqüentemente estabelecer a possível causa deste defeito.

O teste consiste em inflar completamente o pacote com o produto, com auxílio de um compressor de ar, e mergulha-lo em um tanque com água, tapando o orifício da agulha do ar comprimido. No local do furo que originou a perda de vácuo haverá vazamento de ar, que será facilmente identificado como bolhas na água.

3.3.2 O mapeamento das lesões

O mapeamento dos furos surgiu da necessidade de identificar a região da embalagem com maior incidência de lesões, buscando uma relação com a possível causa do problema, bem como avaliar a influência do tratamento de descarga corona no sistema de envase.

Tratou-se do registro da lesão sofrida em uma folha de papel A4 impressa com o logotipo do produto, faixa de selagem, reproduzindo o mais próximo possível a embalagem, tal como ilustrado na figura 3.1. O mapeamento dos furos é expresso como resultado do teste do borracheiro.

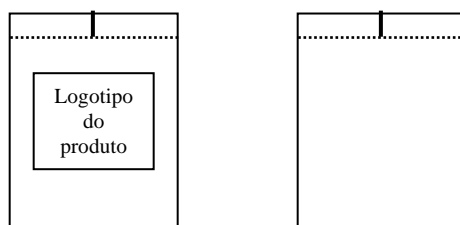


Figura 3.2 – Ilustração da frente e do verso da folha mapa.

Através deste mapeamento foi possível ainda analisar a localização das embalagens com perda de vácuo nos paletes e nas caixas de papelão. As linhas de sobreposição nos paletes foram identificadas de 1 a 6, sendo que, a primeira se encontrava em contato com palete e recebeu a sobreposição de mais 5 caixas e a sexta não recebeu a sobreposição de nenhuma. As caixas comportam a sobreposição de dois pacotes do produto. Esta caracterização foi analisada apenas para a operação de encaixotamento.

3.3.3 Acondicionamento das embalagens

Buscando complementar os dados coletados sobre a influência da umidade relativa nas propriedades mecânicas deste filme polimérico, foram simuladas duas condições distintas de acondicionamento das embalagens, anteriormente à sua aplicação no envase do produto. A primeira condição analisada foi o acondicionamento das embalagens em uma câmara de

umidificação e a segunda, o seu deslocamento em um túnel de umidificação. O procedimento foi realizado em triplicata, envolvendo o total de 504 amostras.

A Tabela 3.1 mostra as condições utilizadas na câmara e no túnel de umidificação.

Tabela 3.1 – Temperatura de calibração (°C), tempo de permanência (min), temperatura máxima atingida (°C) e tempo de injeção de vapor (s), para a câmara e túnel de umidificação.

| Câmara de umidificação | Túnel de umidificação |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Estufa com injeção de vapor úmido | Estufa com injeção de vapor úmido |
| Temperatura de calibração: 38°C | Temperatura de calibração: 38°C |
| Tempo de permanência: 30 min | Tempo de permanência: 5 min |
| Temperatura máxima: 65,2°C | Temperatura máxima: 68°C |
| Tempo de injeção de vapor: 15s | Tempo de injeção de vapor: 15s |

3.3.4 Pré-tratamento das embalagens

O pré-tratamento das embalagens foi realizado para verificar a ação da água como plastificante do filme polimérico. As amostras foram acondicionadas a 35°C e 96% de UR, por 24 horas. Esta condição de umidade relativa foi imposta com o uso de soluções salinas supersaturadas de sulfato de potássio. O experimento foi realizado em duplicata, sendo que cada análise compreende 168 unidades do produto.

Após as 24 horas, as embalagens foram submetidas ao procedimento convencional de envase da linha de produção de lingüiça calabresa e, posteriormente, retidas para a revisão de vácuo, por no mínimo 18 horas. Desta forma, foi possível identificar os agentes de lesão à embalagem, envolvidos em todas as etapas do processo de envase. O mesmo procedimento foi realizado para o branco, a fim de estabelecer o comparativo entre este pré-tratamento e o procedimento convencional de envase.

3.2. ANÁLISE DOS FILMES

3.2.1 Preparo das amostras, acondicionamento e medida de espessura

Para a determinação da espessura de materiais com espessura entre 25 e 250 μ m a norma ASTM D374-99 (1999) recomenda o uso de um relógio comparador ou um comparador eletrônico. No entanto, na prática o equipamento mais utilizado é o micrômetro externo (Sarantópoulos et al., 2002).

Foram preparados corpos-de-prova de 25mm de largura e 100mm de comprimento com a embalagem do produto cárneo curado estudado. Foram utilizados dez corpos-de-prova por experimento, retirados ao longo da direção transversal à fabricação do filme, realizando-se 5 medidas de espessura em cada um deles, o que totalizou 50 determinações. A espessura do filme foi considerada como a média das leituras. As medidas devem ser realizadas a pelo menos 6mm da borda. A espessura de cada amostra foi medida com um micrômetro digital (Mitutoyo Co., Japão) com uma precisão de $\pm 0,001$ mm. Anteriormente às medições, as superfícies de medição do micrômetro foram limpas com éter de petróleo, pois se encontravam com óleo anticorrosivo.

3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar a influência do tratamento de descarga corona na superfície do filme. As análises foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico Philips XL-30 (Laboratório de Materiais – LabMat, Departamento de Engenharia Mecânica, UFSC) com fonte de elétrons de tungstênio e detector de elétrons secundários e retroespalhados. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro por um metalizador, marca BAL-TEC, modelo SCD 005, antes da obtenção das micrografias.

3.2.3 Determinação das propriedades mecânicas

Para a determinação das propriedades mecânicas se utilizou um texturômetro (TA-TX2, Stable Micro Systems, England), no Laboratório de Propriedades Físicas – Profi, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, UFSC. O filme utilizado neste ensaio foi previamente submetido ao tratamento detalhado no item 3.2.1, citado acima. O módulo de Young (E) foi calculado a partir da região linear da curva de tensão x deformação, entre 0,00 e 1,00% de alongamento. A resistência do material foi calculada através da área abaixo da curva de tensão x deformação. A separação inicial das garras foi de 70mm e a velocidade do teste de 0,2mm/s. Cada medida de tensão de ruptura (σ), alongamento máximo, resistência e módulo de Young foram a média de 10 amostras do filme. As amostras foram analisadas no máximo em 20 minutos após a sua remoção da cuba de acondicionamento, a fim de minimizar os efeitos de absorção ou desorção de água.

As propriedades mecânicas foram estabelecidas para diferentes umidades relativas, buscando avaliar o comportamento da água como plastificante do filme. Para tal foram preparadas soluções supersaturadas de sais, para a faixa de umidade relativa de 41% a 96%, como apresentado na Tabela 3.1. As amostras foram acondicionadas em dessecadores ou umidificadores com as UR desejadas, por no mínimo 96h.

Tabela 3.2 – Umidade relativas obtidas com soluções salinas supersaturadas a 35°C.

| Soluções Salinas | UR (%) 35°C |
|---|--------------------|
| Carbonato de Potássio ($K_2CO_3 \cdot 6H_2O$) | 41 |
| Nitrato de Magnésio ($MgNO_3 \cdot 6H_2O$) | 51 |
| Nitrito de Sódio ($NaNO_2$) | 62 |
| Cloreto de Sódio (NaCl) | 75 |
| Cloreto de Potássio (KCl) | 84 |
| Sulfato de Potássio (K_2SO_4) | 96 |

3.2.4 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

Com auxílio de um molde de papel, com a reprodução exata da abertura da cápsula de alumínio utilizada para o teste de permeabilidade ao vapor de água, foram recortados discos da embalagem polimérica estudada.

Estes discos de filme foram fixados nas células abertas de alumínio, cujo interior continha cloreto de cálcio anidro (CaCl_2). Previamente à sua utilização, o cloreto de cálcio foi seco em estufa a 140°C por 24h. Em cada célula de alumínio foram utilizadas 5g de CaCl_2 anidro. As células foram acondicionadas em três diferentes cubas herméticas contendo em seu interior cloreto de magnésio, nitrito de sódio e sulfato de potássio, respectivamente, as quais foram mantidas em estufa a temperatura constante de 35°C , por no mínimo 48h. Desta maneira se determinou o ganho de peso (umidade) de cada célula com o tempo ocasionado pelo gradiente de UR de 2-75%, 2-84% e 2-96%. As células foram pesadas a cada 1 hora em uma balança semi-analítica, até obter uma taxa constante de ganho de peso (no mínimo verificada após seis pesagens consecutivas).

A PVA foi calculada de acordo com a equação 3.1 e 3.2 (Sarantópoulos et al., 2002):

$$P = \frac{G}{t} \cdot \frac{e}{A \cdot p_s \cdot (UR_1 - UR_2)} \quad (3.1)$$

Na qual, e é a espessura média de cada filme (mm); A é a área de permeação (0.005m^2); UR_1 é a umidade relativa no interior da cuba; UR_2 é a umidade relativa no interior das células (2%); p_s é a pressão de saturação do vapor à temperatura de ensaio (kPa), e o termo G/t (g água/dia) foi calculado a partir da regressão linear obtida pelo ganho de massa em função do tempo.

A TPVA é, por fim calculada, como a relação entre G/t , o coeficiente angular da reta, e a área de permeação do corpo-de-prova (m^2).

$$TPVA = G/t \cdot A, \text{ expressa em g água}/(\text{m}^2 \cdot \text{dia}). \quad (3.2)$$

3.2.5 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise foi obtida utilizando um termograma Shimadzu TGA-50 (Laboratório de Química – Departamento de Química, UFSC). Para a obtenção dos termogramas de TG foram utilizadas de 10,00mg de amostra colocadas em células de platina. As medidas geradas para a construção da curva iniciaram à temperatura de 18°C, com aquecimento a taxa de 10°C/min, até a temperatura de 610°C. O objetivo deste ensaio foi analisar as temperaturas de perda de massa de água do material, o que propicia a identificação da água ligada ou não ligada, ou seja, se esta atua ou não como plastificante da embalagem.

CAPÍTULO IV

CARACTERÍSTICAS DE BARREIRA DOS COMPONENTES POLIMÉRICOS DO FILME MULTICAMADA DE PEBD/PA/PEBD

Neste capítulo serão apresentadas algumas características de barreira dos componentes poliméricos deste filme.

O objetivo deste capítulo é discorrer a respeito da interferência das condições ambientais de estocagem das embalagens em suas propriedades de barreira.

Segundo Xu et al. (1997), o controle da permeabilidade a gases em filmes poliméricos se tornou um assunto de pesquisa intenso com participação mundial em laboratórios industriais e acadêmicos. A fim de alcançar o controle das propriedades de permeação é necessário um vasto entendimento dos relacionamentos entre a propriedades dos polímeros e sua permeabilidade a gases.

De acordo com Jonquière et al.(2002), a permeação de vapores e líquidos por materiais poliméricos pode ocorrer em uma larga escala de sistemas poliméricos, como por exemplo, em microesferas ou filmes, desde que exista um gradiente de potencial químico capaz de impulsionar a transferência de massa. Os fenômenos envolvidos no mecanismo de permeação são a sorção, a difusão e a dessorção da espécie penetrante através do material polimérico. Este modelo considera basicamente três passos:

- A dissolução ou sorção das moléculas através do filme polimérico, no sentido imposto pelo gradiente de concentração;
- A difusão da espécie penetrante através do filme, sendo esta a etapa limitante do mecanismo de transferência de massa;
- A dessorção da espécie permeante para a região de menor gradiente de concentração.

Tanto as mudanças na estrutura do filme polimérico ou na natureza da espécie permeante podem influenciar a difusão através da matriz. A difusão através de matrizes densas é o passo limitante do mecanismo de transferência de massa, sobretudo quando as moléculas do permeante possuem diferentes tamanhos. Conseqüentemente, se faz necessário o conhecimento tanto da matriz polimérica, quanto das moléculas que a circundam.

As principais variáveis do material que afetam a sua capacidade de permeabilidade estão associados ao próprio polímero ou afetam os coeficientes de solubilidade e difusividade do sistema permeante-polímero, (Garcia et al., 1989).

Dentre as variáveis que afetam o coeficiente de difusividade, em polímeros hidrofílicos, pode-se citar a umidade relativa. A água é absorvida pelo polímero, agindo como plastificante, e diminui a energia de ativação para a difusão, permitindo o aumento do coeficiente de difusividade, o que favorece a permeação.

A busca por condições ambientais ótimas de estocagem de embalagens poliméricas deve ser aprimorada por testes de taxa de permeabilidade ao vapor de água e a gases, nas diferentes condições de umidade relativa, pois como exposto, a água age como plastificante do filme e favorece a permeação.

O procedimento experimental para a análise da taxa de permeabilidade ao vapor de água, em células abertas de alumínio contendo em seu interior cloreto de cálcio anidro (CaCl_2), foi realizado para o filme polimérico multicamada em estudo nesta pesquisa, (Martelli et al, 2004). O objetivo era estabelecer diferentes gradientes de umidade relativa e determinar o ganho de peso de cada célula com o tempo. As condições do ensaio eram: três células, contendo em seu interior cloreto de sódio, a 2% de UR, foram acondicionadas em uma cuba hermética, a 96% de UR, à temperatura de 38°C. Os ensaios foram repetidos para 84 e 75% de UR nas cubas herméticas. O primeiro estudo foi realizado com o maior gradiente a ser analisado, ou seja, com a maior força matriz para o processo de transferência de massa.

As células foram pesadas a cada 1 hora em uma balança semi-analítica. O procedimento foi monitorado por 8 horas consecutivas, e, no entanto, não houve alteração no peso das cápsulas de alumínio. Não sendo possível assim a determinação da taxa de permeabilidade ao vapor de água.

A dificuldade em estabelecer esta taxa pode estar associada ao método empregado, (Sarantópoulos, 2002). Equipamentos com sensor de infravermelho são preferidos na determinação de taxa de permeabilidade ao vapor de água inferior a $1\text{ g água}/(\text{m}^2 \cdot \text{dia})$. Neste equipamento, o filme a ser ensaiado é colocado entre duas metades de uma célula de difusão. A metade úmida contém um fluxo de nitrogênio a uma dada UR e na metade seca

circula nitrogênio seco, que é carregado para o sensor infravermelho. O sensor mede a fração de energia infravermelha absorvida pelo vapor de água e emite um sinal de amplitude proporcional à concentração de vapor de água. Esta amplitude é comparada com o sinal produzido pelo vapor que passa por um filme de calibração de taxa de permeabilidade ao vapor de água conhecida. Esta informação é usada para o cálculo da taxa de permeabilidade.

CAPÍTULO V

ESTUDO DOS AGENTES DE PERDA DE VÁCUO ENVOLVIDOS NO ENVASE DE PRODUTOS CÁRNEOS CURADOS E COZIDOS

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados do trabalho intitulado: Estudo dos agentes de perda de vácuo envolvidos no envase de produtos cárneos curados e cozidos.

Este estudo teve por objetivo identificar e caracterizar os agentes causadores de lesão à embalagem e as respectivas etapas do processo nas quais estes foram identificados.

Resumo

A embalagem hermeticamente selada é o método mais popular para a conservação de carnes curadas. O primeiro ponto para a caracterização da etapa de embalagem de um produto cárneo curado e cozido é a identificação e descrição do fluxograma de envase, para posterior definição dos agentes de lesão à embalagem. A etapa de encaixotamento dos produtos cárneos curados e cozidos embalados a vácuo é responsável por 77,7% das perdas envolvidas no processo de envase, sendo o principal causador de lesões o agente misto de mão-de-obra e seladora, que ocasiona prega na região da soldagem da embalagem, seguido dos vincos provenientes da extração do ar.

Summary

The airtight sealed packing is the most popular method for the cured meat products conservation. The first step to the characterization of the cured meat products packing is the identification and description of the process and also the definition of the package injury agents. The boxing step of the cured meat products process is responsible for 77,7% of the losses involved in the packing process, being the main injury agent, adding the operators action to the equipment action, what causes folds in the region where the seal is made, followed by the wrinkles due to the air extraction.

5.1. Introdução

O processo de fabricação de lingüiça calabresa pode ser sucintamente descrito pela etapa de moagem da carne, à temperatura inferior a 5°C, o que garante uma consistência ideal para a fabricação de embutidos. Seguido das etapas de condimentação e de embutimento (Varnam, Sutherland, 1998). Seqüencialmente, o embutido é destinado à câmara de defumação, para que ocorram as reações de maturação, sendo que o tempo de permanência nesta etapa depende de cada processo de fabricação. A defumação é responsável pelo aroma, sabor e coloração característicos dos embutidos, além de atribuir propriedades conservantes. Por fim, segue-se a etapa de resfriamento e embalagem do produto.

Muitos artigos já foram publicados a respeito da condimentação, embutimento e defumação. No entanto, o mesmo não ocorre para a embalagem dos produtos cárneos curados e cozidos, sendo a caracterização desta etapa o foco de estudo deste artigo.

A embalagem hermeticamente selada é o método mais popular para a conservação de carnes curadas (Fernández, Odériz, Rodrigues, 2002). Durante a estocagem deste tipo de produto, a sua exposição ao ar pode levar a uma série de malefícios, inclusive a contaminação por leveduras e fungos, descoloração, desenvolvimento de odores de rancidez ou desidratação superficial. A fim de minimizar tais problemas, os produtos cárneos curados devem ser embalados a vácuo. Porém, mesmo com este tipo de envase, mantém-se o crescimento de microrganismos anaeróbios e microaerófilos, produzindo proteólises e lipólises e, em muitos casos, o desenvolvimento de *flavours* indesejáveis (Fernández et al., 1997).

O envase a vácuo de lingüiça calabresa, segundo o fluxograma da figura 5.1, inicia-se com o recebimento do produto previamente resfriado. Posteriormente, ocorre a seleção manual dos produtos fora do padrão de tamanho e coloração estabelecidos. As lingüiças aceitas são direcionadas para a mesa de pesagem. Anteriormente à colocação das lingüiças no interior das embalagens, uma pequena quantidade de óleo de soja é injetada no pacote, buscando uma maior aderência da lingüiça à embalagem e melhorar o aspecto visual do produto final. A lingüiça é acondicionada na embalagem, seguida de uma leve compactação do produto, a fim de distribuí-lo de forma homogênea no interior do pacote. O produto embalado é transportado até a seladora a vácuo, através de uma esteira rolante, para a termossoldagem da abertura do pacote. Neste ponto, finaliza-se o envase da embalagem primária. Como embalagens secundárias são utilizadas caixas de papelão. Estas são paletizadas e retidas na produção por, no mínimo 18 horas, para a operação de revisão da manutenção do vácuo. As embalagens “saudáveis” são mantidas nas caixas de papelão e liberadas para distribuição, e as com perda de vácuo são retidas, para a substituição do filme danificado. A figura 5.1 mostra o fluxograma geral de envase de lingüiça calabresa.

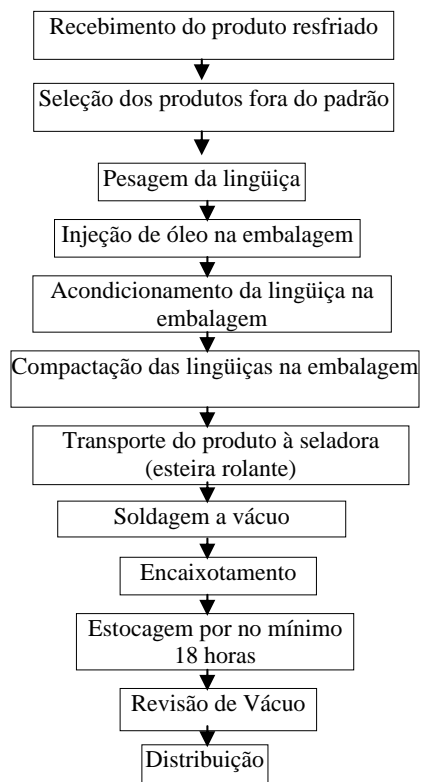


Figura 5.1 – Fluxograma do envase de lingüiça calabresa.

Neste capítulo serão abordados os agentes causadores de lesão da embalagem e as respectivas etapas do processo nas quais estes foram identificados, sem que as etapas de fabricação e formulação sejam discutidas com profundidade.

5.2. Material e Métodos

5.2.1. Material

A pesquisa experimental foi desenvolvida em um frigorífico local, buscando avaliar os agentes de lesões à embalagem durante a etapa de envase a vácuo de um produto cárneo curado e cozido. O produto analisado foi a lingüiça calabresa embalada em sacos plásticos multicamada, compostos de poliamida, polietileno e adesivo químico, cuja espessura total é de 120 μ m, sendo 36 μ m de PA e 84 μ m de PEBD. São sacos não encolhíveis de 31cm de comprimento e 39,5cm de largura, com capacidade para 5kg de produto.

A amostragem corresponde a 240 unidades com 5 repetições, totalizando 1200 amostras, coletadas ao longo de diferentes turnos de produção, sendo que o número mínimo de amostras foi estabelecido pelo *CODEX STAN 233-1969* [4].

5.2.2. Método

O primeiro ponto para a caracterização da etapa de embalagem de um produto cárneo curado e cozido é a identificação e descrição do processo de envase, através da observação contínua da linha de produção. A partir daí, foram estabelecidos os testes para definição dos agentes de lesão. Abaixo a seguir a descrição dos testes realizados na linha de produção.

Teste 1 – Verificação de lesões na embalagem, causadas até a operação de soldagem;

Teste 2 – Verificação de lesões na embalagem, causadas pelo encaixotamento;

Teste 3 – Verificação de lesões na embalagem, causadas pela revisão de vácuo.

Durante a coleta de dados do teste 2, foi identificada a localização das embalagens com perda de vácuo em relação ao palete e em relação à caixa de papelão buscando, assim, alguma tendência de ocorrência de lesões de acordo com a sobreposição das embalagens.

5.3. Resultados

5.3.1. Identificação dos agentes de lesão

Os possíveis agentes de lesão à embalagem ocorrem devido: ao atrito da embalagem com a esteira rolante ou com o selo plástico de identificação da marca do produto; ao atrito dos vincos da embalagem, provenientes da extração do ar do interior dos pacotes, com a embalagem secundária; à ação da mão-de-obra, através da soldagem parcial da abertura dos pacotes e da região da soldagem com resíduo de tripa de embutimento ou produto; à seladora, ocasionando defeito na soldagem; a problemas na embalagem provenientes do fornecedor, ou seja, a presença de microfuros na camada de poliamida, possibilitando a migração lenta de ar através de um filme aparentemente ileso; a agentes mistos de mão-de-obra e seladora, ocasionando pregas na soldagem, o que leva ao aparecimento de regiões de troca gasosa e, por fim a outros agentes causadores, que não se enquadram em nenhuma das descrições citadas acima [5].

A influência dos agentes de perda de vácuo será apresentada para as etapas de selagem, encaixotamento e revisão de vácuo, buscando demonstrar o seu impacto em cada fase do envase e, por fim, será apresentado o comportamento geral de todo o processo.

A Tabela 5.1 apresenta todos os agentes de lesão à embalagem, denominados agentes de perda de vácuo, o número de representantes e as respectivas etapas nas quais estes foram identificados.

Tabela 5.1 – Listagem dos agentes de perda de vácuo, número de representantes e etapa do processo na qual ocorreu a identificação.

| Etapas de selagem | | | | | |
|-----------------------------------|--|----------|----------|----------|----------|
| | Número de representantes por repetição | | | | |
| Agentes Causadores | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Soldagem Parcial | 3 | 1 | 2 | 1 | 1 |
| Resíduo | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| Seladora | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| Esteira | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| Etapas de Encaixotamento | | | | | |
| | Número de representantes por repetição | | | | |
| Agentes Causadores | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Selo Plástico | 0 | 0 | 0 | 1 | 3 |
| Vincos | 4 | 1 | 3 | 2 | 3 |
| Fornecedor | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Agentes Mistos | 6 | 7 | 5 | 5 | 6 |
| Outros | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| Etapas de Revisão de Vácuo | | | | | |
| | Número de representantes por repetição | | | | |
| Agentes Causadores | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Esteira | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Selo Plástico | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Vinco | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 |
| Fornecedor | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Agente Misto | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Outros | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

A figura 5.2 apresenta os agentes de perda de vácuo envolvidos na etapa de selagem.

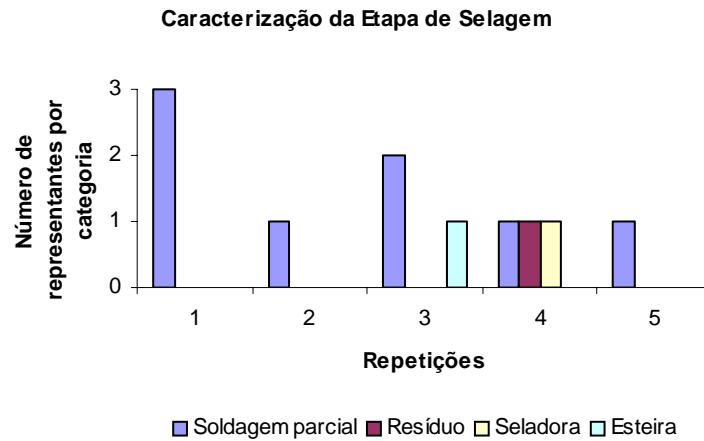


Figura 5.2 – Caracterização da etapa de selagem.

O principal representante desta etapa é a soldagem parcial, com 8 componentes para as cinco repetições. Outros 3 representantes de baixo impacto foram identificados nesta fase, sendo eles: resíduo, seladora e esteira, cuja representatividade é de 1 componente cada.

Durante todo o envase, foram identificados 63 componentes para substituição das embalagens. Portanto, a etapa de selagem representa 17,5% do total de defeituosos, sendo 12,7% relativo à soldagem parcial e 1,6% a cada um dos demais agentes causadores (resíduo, seladora e esteira).

As figuras 5.3 e 5.4 apresentam a caracterização das etapas de encaixotamento e revisão de vácuo, respectivamente, com a discriminação dos agentes de perda de vácuo.

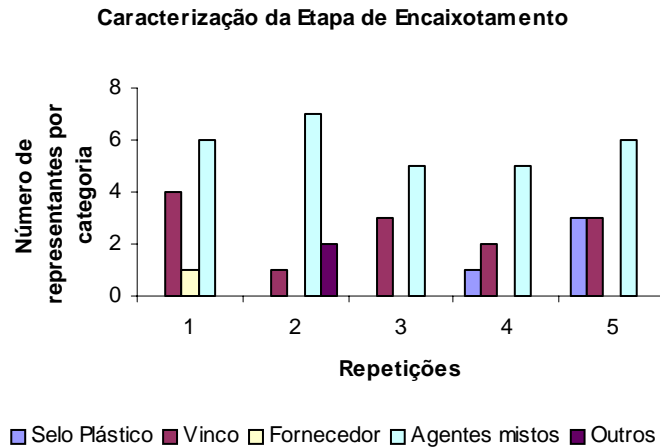


Figura 5.3 – Caracterização da etapa de encaixotamento.

O componente de maior representatividade, para o encaixotamento, é o agente misto com 29 representantes nas cinco repetições, o que corresponde a 46,0% dos defeituosos. Em seguida temos os agentes de vincos, cuja percentagem é de 20,6%. Outros agentes de menor significância também apresentam influência, sendo eles: selo plástico, fornecedor e outros. No entanto, a somatória de seus impactos é de 11,1% do total de defeituosos e por esta razão não serão discriminadas individualmente.

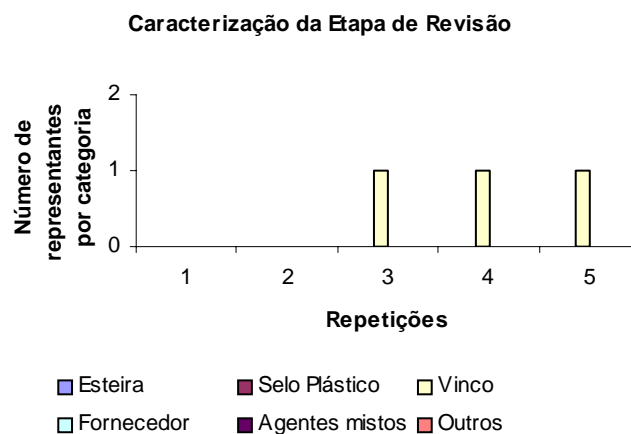


Figura 5.4 – Caracterização da etapa de revisão.

A revisão de vácuo sofre influência exclusiva do agente vinco, cuja representatividade é de 4,8% do total de defeituosos.

Comparando as figuras 5.3 e 5.4 fica evidente que ocorre um maior número de lesões no encaixotamento, frente à revisão de vácuo. A fim de estabelecer esta comparação foram mantidas as mesmas condições de ensaio em ambas as etapas. No entanto, as lesões ocasionadas na revisão de vácuo atingirão a etapa de distribuição do produto, podendo chegar ao consumidor final e por este motivo se tornam extremamente importantes.

A análise global das etapas do envase a vácuo de produtos cárneos curados e cozidos apresentaram 77,7% das lesões no encaixotamento, seguido de 17,5% na selagem e 4,8% na revisão de vácuo.

5.3.2. Caracterização do envase a vácuo de lingüiça calabresa

Para a caracterização do envase a vácuo de lingüiça calabresa foram calculadas as percentagens de agentes causadores de lesões para cada uma das 5 repetições, tal como apresentado na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Percentagem de cada agente de perda de vácuo nas 5 repetições.

| Agentes | Repetições, em % | | | | |
|------------------|-------------------------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Soldagem parcial | 21,4 | 9,1 | 16,7 | 8,3 | 7,1 |
| Resíduo | - | - | - | 8,3 | - |
| Seladora | - | - | - | 8,3 | - |
| Esteira | - | - | 8,3 | - | - |
| Selo Plástico | - | - | - | 8,3 | 21,4 |
| Vinco | 28,6 | 9,1 | 33,3 | 25,0 | 28,6 |
| Fornecedor | 7,1 | - | - | - | - |
| Agentes mistos | 42,9 | 63,6 | 41,7 | 41,7 | 42,9 |

Com a análise da tabela 5.2, pode-se identificar o principal agente de perda de vácuo, ou seja, a causa fundamental do problema. O agente misto é o de maior impacto no processo, sendo responsável por 46,5% (valor médio das 5 repetições) da perda de vácuo das embalagens. O agente misto é o de solução mais complexa, pois envolve causas de manutenção do equipamento de soldagem a vácuo (como controle e manutenção da pressão estabelecida pela seladora para formação do vácuo, verificação contínua das condições de operação da fita de soldagem do equipamento, dentre outras medidas que garantam as condições ideais de funcionamento do equipamento) e causas de treinamento e conscientização da mão-de-obra, pois o alinhamento correto da região da soldagem garante uma solda retilínea. Caso este cuidado não seja tomado esta se torna enrugada e propicia a formação de pregas. A migração de gases, através de pregas na soldagem, pode ser lenta (não sendo identificada durante a revisão de vácuo), portanto, todas as embalagens com pregas devem ser substituídas, a fim de evitar que os produtos atinjam o consumidor final com perda de vácuo. A velocidade de migração de gases através dos agentes mistos depende do número de pregas presentes na soldagem, do seu tamanho e do número de laminas do filme que formam a prega.

Os vincos provenientes da extração do ar são responsáveis por 24,9% das lesões presentes no envase. Estes vincos originam regiões de tensão na embalagem, o que propicia o aparecimento de pontos de ruptura quando em atrito com a embalagem secundária do produto. Tal causa pode ser minimizada com a substituição das estruturas multicamadas de PA e PEBD por embalagens termoencolhíveis de EVOH em combinação com PEBD [6]. Tais embalagens não propiciam o aparecimento de vincos, pois o filme possui a capacidade de se moldar ao produto. Muitas vezes, no entanto, o custo do produto não justifica o uso de tais embalagens.

A soldagem parcial representa em média 12,5% dos agentes de perda de vácuo. Trata-se de um agente com influência direta da mão-de-obra local, por isto sua relevância é característica de cada processo industrial. O somatório de vários fatores resulta neste percentual, como treinamento e conscientização dos colaboradores do processo, a rotatividade dos funcionários responsáveis pela operação da seladora, dentre outros.

Buscando complementar a caracterização do envase a vácuo de lingüiça calabresa, foi monitorada a localização da embalagem com perda de vácuo no palete, a fim de identificar se existe alguma relação entre a ocorrência de lesões e a sobreposição das caixas. Este produto possui o empilhamento máximo de 6 caixas de papelão, sendo que cada uma delas comporta a sobreposição de dois pacotes de lingüiça.

Na tabela 5.3 é apresentada a localização das 19 amostras com perda de vácuo, originadas na etapa de encaixotamento, sendo classificadas de acordo com sua linha de sobreposição no palete e sua localização na caixa de papelão, ou seja, se estão em contato com a base ou a abertura da caixa. As linhas foram identificadas de 1 a 6, sendo que, a primeira se encontra em contato com palete e receberá a sobreposição de mais 5 caixas e a sexta não receberá a sobreposição de nenhuma caixa. A figura 5.5 representa esquematicamente as três primeiras linhas de caixas de um palete, com a ilustração dos pacotes no interior destas caixas. Este palete está parcialmente preenchido, visto que a sua capacidade é de 6 linhas de caixas, e apenas 3 destas estão representadas na figura a seguir.

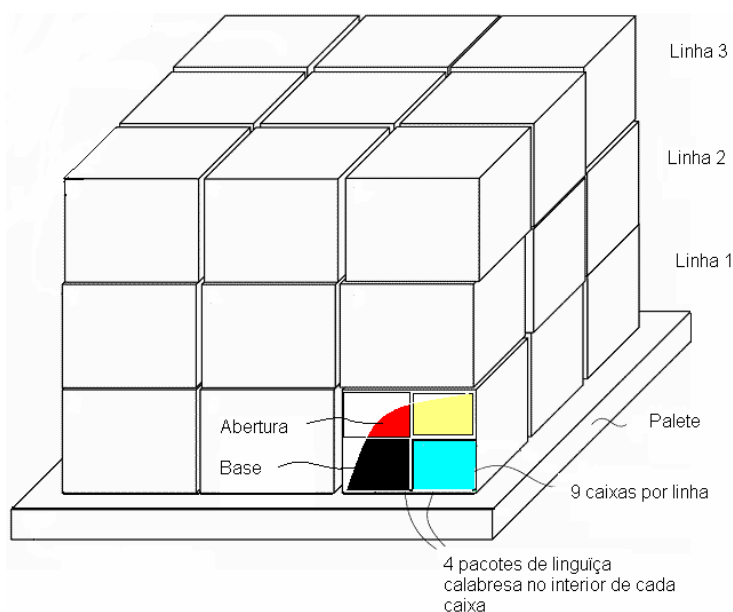


Figura 5.5 – Ilustração de um palete incompleto de lingüiça calabresa.

Cabe enfatizar que apenas os agentes causadores que podem sofrer alguma influência da sobreposição das caixas foram computados nesta análise. Estão excluídos, portanto, os agentes mistos e os de fornecedor.

Tabela 5.3 – Localização nos paletes e nas caixas dos produtos com perda de vácuo, relativos ao encaixotamento.

| Posição da caixa no palete | Posição da amostra na caixa | Número de representantes |
|-----------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| Linha 6 | Abertura | 2 |
| | Base | 1 |
| Linha 5 | Abertura | 1 |
| | Base | 3 |
| Linha 4 | Abertura | 2 |
| | Base | 1 |
| Linha 3 | Abertura | 0 |
| | Base | 2 |
| Linha 2 | Abertura | 2 |
| | Base | 1 |
| Linha 1 | Abertura | 2 |
| | Base | 2 |

Como visto na tabela 5.3 os resultados não apresentam nenhuma tendência de ocorrência de lesões nos produtos que sofreram maior sobreposição de caixas. Há uma distribuição bastante uniforme da incidência de defeituosos ao longo de todas as linhas do palete. Também não foi possível identificar nenhuma propensão de lesões na embalagem em contato com a base ou com a abertura das caixas.

5.4. Conclusão

A etapa de encaixotamento dos produtos cárneos curados e cozidos embalados a vácuo foi responsável pela maior percentagem das perdas envolvidas no envase. A etapa de revisão de vácuo possui significância bastante reduzida no percentual de perdas, no entanto, são preocupantes as lesões originadas nesta fase, pois alcançarão o consumidor final.

Dentre os agentes de perda de vácuo, o de maior impacto é o agente misto de mão-de-obra e seladora, ocasionando pregas na soldagem, seguido dos vincos provenientes da extração do ar, o que dita a ordem de interferência para a solução do problema.

Uma maneira de minimizar as perdas relacionadas ao agente misto é manter o fluxo produtivo constante entre as etapas de acondicionamento das lingüiças nas embalagens e selagem, o que pode reduzir a influência da mão-de-obra na ocorrência de pregas na região da soldagem. Geralmente, há um déficit na etapa de selagem em relação à de acondicionamento, devido ao pequeno número de seladoras a vácuo disponíveis na linha de produção, o que deve ser compensado por um acréscimo no número de embalagens seladas por minuto. Isto pode dificultar o posicionamento ideal da abertura dos pacotes na fita da seladora, com as laminas do filme lisas e alinhadas, o que propicia a ocorrência de pregas.

Os agentes de vinco podem ser eliminados com o uso de embalagens termoencolhíveis. No entanto, trata-se de uma tecnologia cara, o que em alguns casos, restringe a sua aplicação.

Poucas referências foram encontradas sobre a etapa de envase a vácuo de produtos cárneos curados e cozidos, o que restringe o conhecimento na área e a maneira de agir para minimizar as perdas e o reprocesso de produtos. A carência de referências nesta áreas é mais um motivo para a investigação do tema.

CAPÍTULO VI

EFEITO DO TRATAMENTO DE DESCARGA CORONA NO ENVASE A VÁCUO DE PRODUTOS CÁRNEOS CURADOS E COZIDOS

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados do trabalho intitulado: Efeito do tratamento de descarga corona no envase a vácuo de produtos cárneos curados e cozidos.

O objetivo deste estudo foi analisar a influência do tratamento corona nas diferentes etapas do processo de envase de um produto cárneo curado e cozido, as lesões ocorridas nestas etapas decorrentes do tratamento de descarga corona, bem como a análise morfológica do material da embalagem.

Resumo

A estrutura mais comumente utilizada para a embalagem a vácuo de produtos cárneos curados e cozidos combinam de três a cinco camadas, cuja camada interna do filme é de poliamida e as externas de polietileno. O polietileno não apresenta a molhabilidade que necessita o solvente presente na tinta, produzindo filmes com baixa qualidade de impressão. A fim de melhorar a capacidade de interação entre as camadas de polímeros que constituem uma embalagem, para permitir a impressão de estampas de alta qualidade e garantir a selagem dos adesivos por calor, utiliza-se industrialmente o tratamento de descarga corona. Apesar da maior suscetibilidade de ocorrência de lesões nos filmes tratados com a descarga corona, esta técnica é amplamente empregada por ser mais simples e mais prática do que as demais aplicadas para o mesmo fim. Neste trabalho foi caracterizada a influência do efeito corona nas diferentes etapas do envase de um produto cárneo curado e cozido. Os resultados mostraram que 87,5% do total de lesões observadas localizavam-se nos filme tratados com a descarga corona.

Summary

The most used package for the vacuum packing of the cured meat products combines from three to five polymer layers, being the internal layer made of polyamide (PA) and the external ones of polyethylene (LDPE). The polyethylene does not present the wet ability that the solvent contained in the ink needs, producing films with low impression quality. In order to improve the interaction capacity between the polymer layers that constitute the package, permit the high quality prints impression and to guarantee the heat sealing of adhesives, the discharge corona treatment is used. The present work analyzes the influence of the corona effect in different stages of packing, showing as a result that 87.5% of the injured films were treated with the discharge corona.

6.1. Introdução

A estrutura mais comumente utilizada para a embalagem a vácuo de produtos cárneos curados e cozidos combinam de três a cinco camadas de poliamida e polietileno ou poliolefinas especiais. Nesta estrutura a poliamida atua como barreira aos gases, ao mesmo tempo em que confere boa resistência mecânica ao material. A capacidade termosselante e de barreira ao vapor d'água é fornecida pelo polietileno, (Sarantópoulos e Oliveira, 1996). A fim de evitar a delaminação das camadas da embalagem é utilizado adesivo químico entre os diferentes polímeros.

O polietileno de baixa densidade (PEBD) possui superfície inerte e hidrofóbica. Portanto para melhorar a qualidade da estampagem ou a adesão de adesivos químicos, necessita de uma natureza mais hidrofílica (S. Park e J. Jin, 2001). O polietileno não apresenta a molhabilidade que necessita o solvente presente na tinta, produzindo filmes com baixa qualidade de impressão. Tintas e adesivos não aderem ao polietileno porque este é derivado de hidrocarbonetos puros e não possui grupos polares em sua estrutura (Mergen, I. Z., 2004).

O tratamento de descarga corona é extensamente utilizado na indústria para melhorar a capacidade de interação entre as camadas dos polímeros que constituem uma embalagem, para permitir a impressão de estampas de alta qualidade e garantir a selagem dos adesivos por calor (Matsunaga M., Whitney P., 2000).

A figura 6.1 mostra esquematicamente o equipamento utilizado para o processo de descarga corona a pressão atmosférica.

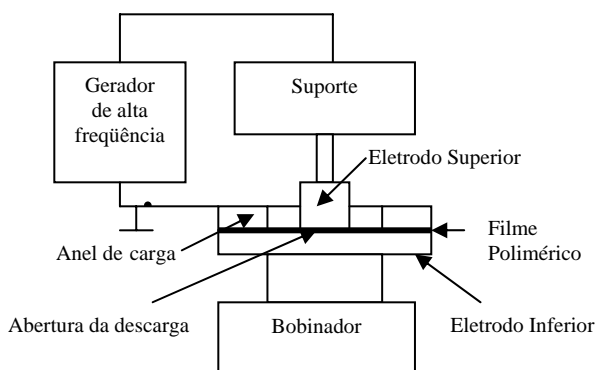


Figura 6.1. Esquema do equipamento para o tratamento corona a pressão atmosférica.

O processo corona consiste no fornecimento de energia através de uma descarga de alta frequência, na ordem de 3,0kHz ou maior, que provoca a quebra das cadeias presentes na superfície do PEBD com a retirada de átomos de H e a formação de radicais livres (Mergen I. Z., 2004).

O fenômeno de molhabilidade de um sólido por um líquido é mais facilmente entendido pelo ângulo de contato (θ). A molhabilidade é favorecida pela baixa energia livre interfacial, alta energia superficial do sólido e baixa energia livre superficial do líquido. A energia de superfície de muitos polímeros pode ser aumentada consideravelmente com a diminuição drástica do ângulo de contato com a água (Seeböck R. et al., 2001). O valor do ângulo varia de 0° a 180° , sendo que em $\theta = 0^\circ$ o líquido molha completamente a superfície do sólido e espalha-se a uma taxa dependente da viscosidade do líquido e da rugosidade da superfície e para $\theta > 0^\circ$ o líquido molha parcialmente a superfície do sólido.

O resultado do tratamento corona é o aumento da energia de superfície, através da introdução de grupos polares (Matsunaga M., Whitney P., 2002). Este tratamento conduz a formação de uma camada de macromoléculas de baixa massa molar, com muitos grupos carbonil e etil (Park S., Jin J., 2001).

A figura 6.2. mostra o mecanismo para a formação de radicais livres e subsequente oxidação na superfície do filme de polietileno (Sarantópoulos e Oliveira, 1996).

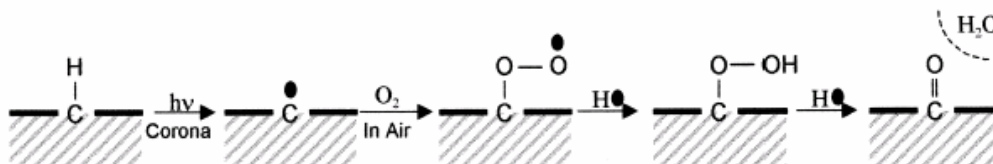


Figura 6.2 – Mecanismo para a formação de radicais livres na superfície do polietileno.

O tratamento corona pode interferir na resistência da embalagem ao processo de envase de produtos cárneos curados e cozidos. Este processo pode ser dividido em duas grandes etapas: a de colocação do produto no interior da embalagem secundária, para posterior paletização, e a de revisão de vácuo, sistema adotado para evitar que embalagens com problema de perda de vácuo decorrente do processo de envase cheguem ao consumidor.

Neste trabalho será apresentada a influência do efeito corona nas diferentes etapas do envase de um produto cárneo curado e cozido, as lesões observadas na embalagem para os filmes com e sem o tratamento corona, bem como a análise morfológica do material da embalagem.

6.2. Material e métodos

6.2.1. Material

A embalagem estudada foi fornecida por um frigorífico local, no qual foram realizados os teste para a análise da influência do efeito corona nas diferentes etapas do envase de um produto cárneo curado e cozido. Esta embalagem é utilizada para o envase a vácuo de lingüiça calabresa, paio, bacon, dentre outros produtos defumados. A embalagem é fornecida ao frigorífico já tratada pela descarga corona.

A espessura total da embalagem multicamada estudada é de 120 μ m, sendo 36 μ m de poliamida e 84 μ m de PEBD (30% de poliamida). São sacos não encolhíveis de 31cm de comprimento e 39,5cm de largura, com capacidade para 5kg de produto.

6.2.2. Análise experimental

A pesquisa experimental foi desenvolvida em um frigorífico local, buscando avaliar a percentagem total de defeituosos por etapa do processo de envase e a influência dos filmes com e sem tratamento corona nestas diferentes etapas.

A amostragem corresponde a 240 unidades com 5 repetições, totalizando 1200 amostras, coletadas ao longo de diferentes turnos de produção, sendo o número mínimo de amostras estabelecido pelo *CODEX STAN 233-1969*.

6.2.3. Mapeamento das lesões

A fim de complementar a análise experimental, foi realizado o mapeamento de furos, com o objetivo de mapear as regiões da embalagem com maior incidência de lesões e classificá-las em dois grandes grupos: o de falha operacional e o de lesão por atrito. Para tal foram utilizadas folhas A4 impressas com o logotipo do produto e faixa de selagem, reproduzindo o mais próximo possível a embalagem original, diferenciando o filme com tratamento corona (frente da embalagem) do filme sem tratamento (verso), tal como esquematizado na figura 6.3.

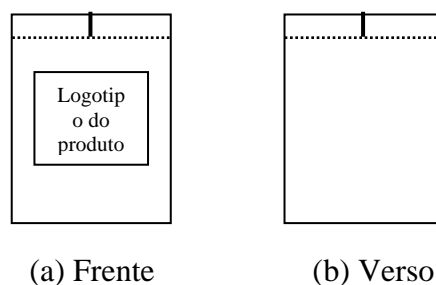


Figura 6.3. Folha mapa para o rastreamento das lesões dos filmes com e sem o tratamento corona.

6.2.4. Análise topográfica e morfológica

Para avaliar as superfícies dos filmes com e sem a descarga corona foram realizadas as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), buscando observar possíveis mudanças topográficas e morfológicas no filme causadas por este tratamento.

Foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo Philips XL 30. O procedimento de preparação das amostras consiste em prendê-las em um suporte de alumínio para, com auxílio do metalizador, depositar uma fina camada de ouro na superfície do polímero.

6.3. Resultados e discussão

6.3.1. Análise da percentagem de defeitos por etapa do processo

A figura 6.4 mostra que há maior ocorrência de lesões na embalagem durante a etapa de encaixotamento do produto. Foi estabelecida a média de $4,4 \pm 1,1$ amostras defeituosas no universo de 240 unidades para as percentagens explícitas nesta figura.

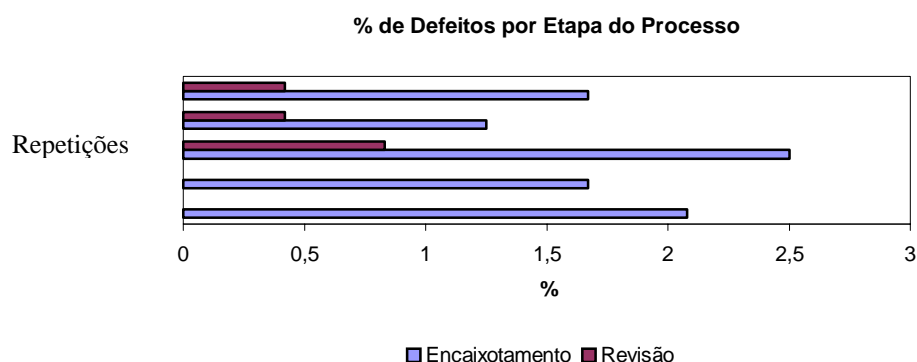


Figura 6.4. Percentagem de defeitos por etapa do processo de envase.

Com auxílio do mapeamento dos furos, 47% do total de defeituosos observados foram classificados no grupo de lesão por atrito e no subgrupo de furos de tensão. Estes se localizam em vincos provenientes da extração do ar do interior da embalagem, originando

regiões de tensão nos filmes, o que facilita a sua ruptura. Outro aspecto a ser considerado é o excessivo manuseio das embalagens durante a etapa de encaixotamento, o que não ocorre durante a operação de revisão, na qual as caixas de papelão são apenas abertas e visualmente observadas, havendo manuseio dos pacotes somente no caso da ocorrência de defeituosos. O grupo de falha operacional apresentou como subgrupo de maior influência (24% do total de defeituosos) o de soldagem parcial da abertura dos sacos plásticos, devido a sua má colocação na seladora a vácuo. Os demais subgrupos apresentam uma representatividade menor, visto que cada um deles possui limite inferior a 6% do total de defeituosos.

6.3.2. Análise da percentagem de defeitos para o filme com e sem o tratamento corona

A figura 6.5. enfatiza novamente a influência da etapa de encaixotamento no processo de envase, ocorrendo 1,75% de lesões nesta etapa, frente ao total de 2,00% de defeituosos.

Pode-se abstrair, ainda, que o filme tratado com a descarga corona representa 87,5% do total de lesões observadas, sendo que apenas 12,5% das lesões ocorreram nos filmes não tratados. Através do mapeamento das lesões foi possível identificar que além da tendência de ocorrência de furos na lâmina frontal da embalagem, há também a propensão destas lesões se localizarem na região lateral do filme com tratamento corona. Uma possível explicação para isto é o fato dos vincos formados na embalagem, devido à extração do ar, se concentrarem na sua região lateral. Cabe ressaltar que estes vincos ocorrem tanto na face frontal, quanto no verso da embalagem, no entanto, o efeito corona fragiliza o filme e propicia a ocorrência de lesões. É importante observar que a única diferença entre os filmes que compõem a face frontal e o verso da embalagem é o efeito corona.

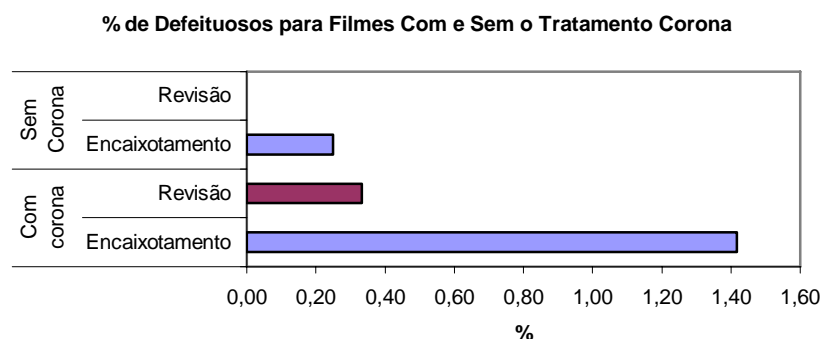


Figura 6.5. Percentagem de defeituosos para o filme com e sem o tratamento corona.

6.3.3 Análise topográfica e morfológica

As figuras 6.6 e 6.7 apresentam as micrografias para o filme submetido ao tratamento corona e para o não tratado, respectivamente. Analisando comparativamente as duas figuras podem ser observadas claras mudanças topográficas na superfície do polímero, tais como: o aumento de cavidades e rugosidade em relação à superfície não tratada.

Juntamente com a formação de ligações cruzadas e de vários grupos funcionais, há uma mudança de rugosidade, que causa uma certa aspereza superficial. Esta microrugosidade é função do tempo de exposição ao tratamento, temperatura e espessura do filme. No entanto, o aumento da aspereza também possui o aspecto positivo de facilitar a penetração e a ancoragem das tintas (Mergen I. Z, 2004).

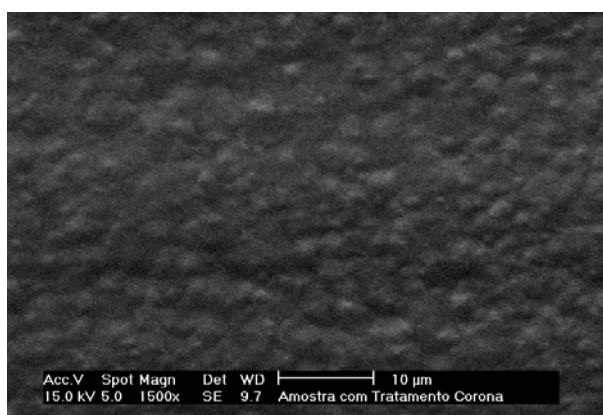


Figura 6.6 – Microscopia de superfície com aumento de 1500x do filme tratado por descarga corona.

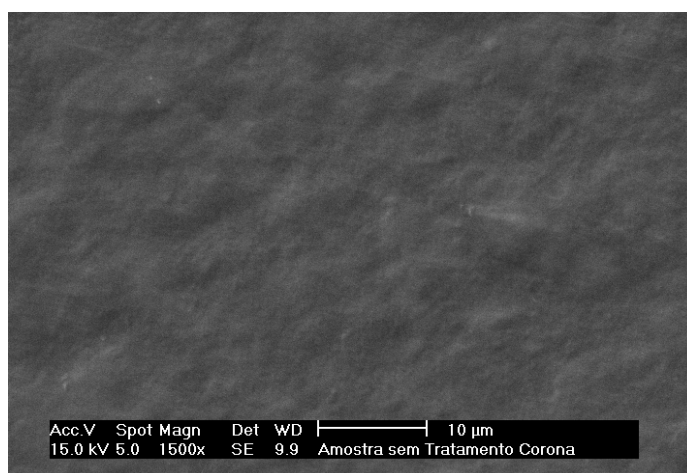


Figura 6.7 – Microscopia de superfície com aumento de 1500x do filme não tratado por descarga corona.

A figura 6.8 mostra a micrografia obtida na MEV de um filme submetido ao tratamento corona que recebeu a estampagem. Comparando as figuras 6.6 e 6.8 nota-se a redução da rugosidade superficial. Isto ocorre, pois as cavidades e a rugosidades características do filme submetido ao tratamento corona são pontos de ancoragem física e química para o solvente. Ou seja, não se torna possível a visualização das cavidades, pois estas estão recobertas pela tinta utilizada na impressão.

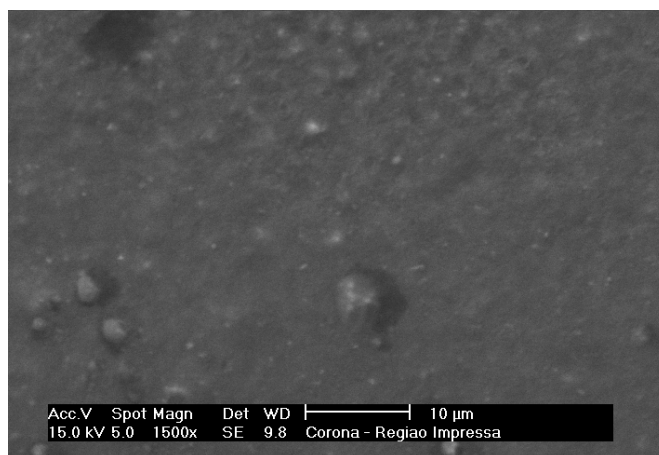


Figura 6.8 – Microscopia de superfície com aumento de 1500x do filme tratado por descarga corona e com estampagem.

6.4. Conclusão

Apesar do filme tratado pela descarga corona ser mais propício à perda de vácuo, se comparado com o filme não tratado, ele também é responsável por um incremento na estampagem e na adesão de adesivos químicos no PEBD. Isto justifica a sua aplicação, pois permite o amplo uso de um polímero de baixo custo, boa processabilidade e boa resistência a produtos químicos. Além do tratamento de descarga corona ser uma técnica mais simples e mais prática do que os métodos químicos e físicos empregados para o mesmo fim, pois as amostras são rapidamente tratadas sob pressão atmosférica.

Este estudo levanta o questionamento sobre a necessidade de submissão de toda a face frontal da embalagem, ao tratamento de descarga corona. Caso o efeito corona se restrinja a faixa de estampagem, haverá uma tendência da redução de lesões, pois a área da embalagem fragilizada pelo tratamento corona também diminuiria.

CAPÍTULO VII

OS EFEITOS DA UMIDADE RELATIVA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO FILME POLIMÉRICO MULTICAMADA (PEBD/PA/PEBD)

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados do trabalho intitulado: Os Efeitos da umidade relativa nas propriedades mecânicas do filme multicamada (PEBD/PA/PEBD).

O objetivo deste estudo foi analisar o uso da água como plastificante natural de um filme polimérico multicamada. As diferentes concentrações do plastificante serão estabelecidas por umidades relativas crescentes no ambiente em que será exposto o filme.

Resumo

Os ensaios mecânicos orientam o desenvolvimento de materiais e de estruturas e permitem a especificação e a avaliação da qualidade do material de embalagem. Neste trabalho foi analisado o uso da água como plastificante natural de uma embalagem flexível multicamada, obtendo como resultado a influência direta nas propriedades do filme, através da redução da tensão de ruptura, módulo de Young e resistência. Uma provável justificativa para a ocorrência destas alterações é o fato das moléculas de água formarem pontes de hidrogênio com a poliamida e diminuírem a energia de coesão entre suas cadeias. Diferentemente das demais propriedades, o alongamento não apresentou redução com o aumento da presença do plastificante. O pré-tratamento das embalagens a 35°C, 96% de UR se mostrou eficiente na redução de lesões no envase a vácuo de um produto cárneo curado e cozido.

Summary

The mechanical experiments guide in the development of materials and structures and allow the specification and evaluation of the packaging material quality. In this work, was analyzed the use of the water with natural plasticizer of a multilayer flexible packaging, considering its influence as a result in the physical properties of the film, through the linear reduction of the Young's modulus, tensile strength and toughness. Differently of the others properties, the elongation did not carry out the reduction of its value with the increase of the plasticizer. A probable justification for the occurrence of these alterations in the mechanical properties is the fact of the water molecules form hydrogen bridges with the polyamide reducing the energy of cohesion between the chains. Unlike the too properties, the elongation did not present the reduction of its value with the increase of the plasticizer presence.

7.1. Introdução

Segundo Sarantópoulos (2002), um dos objetivos dos ensaios mecânicos é orientar o desenvolvimento de materiais e de estruturas e permitir a especificação e a avaliação da qualidade do material de embalagem. Vieira (2002) complementa, que o conhecimento das propriedades mecânicas dos materiais poliméricos é extremamente importante, pois estas orientam a aplicação industrial do polímero. As propriedades mecânicas determinam a respostas dos materiais às influências mecânicas externas, estando associadas à capacidade de desenvolver deformações reversíveis e irreversíveis e de apresentar resistência à fratura.

Para Barreto (2003), a deformação elástica ou módulo de elasticidade consiste na habilidade dos materiais de recuperarem a sua forma inicial, após sofrerem uma deformação. Esta deformação é diretamente proporcional à tensão aplicada, sendo expressa em força por unidade de área. A figura 7.1 mostra uma curva de tensão-deformação típica para o polietileno

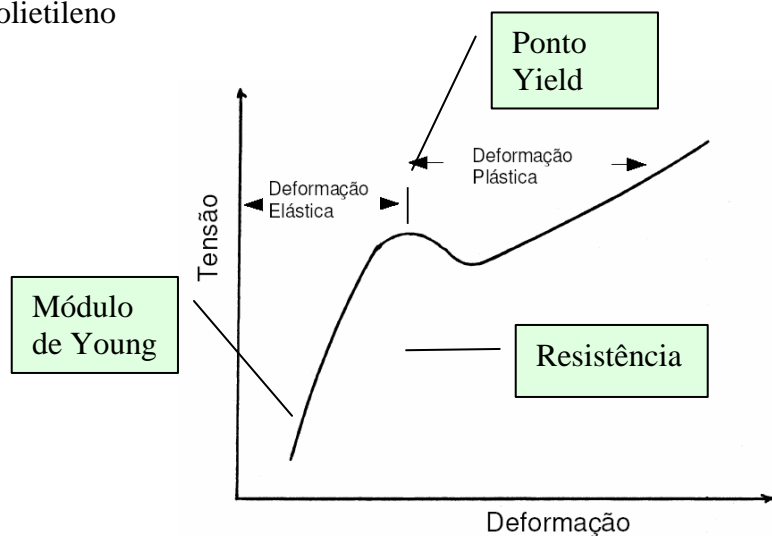


Figura 7.1 – Comportamento característico de uma curva de tensão-deformação para o polietileno.

O ponto de início da deformação é denominado ponto *Yield* e até este ponto a elongação é reversível. O módulo de Young é determinado a partir da inclinação da curva de tensão (σ) versus deformação (ϵ), na região elástica, cuja elongação é reversível. Os polímeros

com alta cristalinidade apresentam valores do módulo de Young mais elevados. Em termos práticos, o módulo de elasticidade é um indicador da rigidez do filme, sendo que quanto maior o módulo, mais rígido é o material.

As propriedades mecânicas de um filme polimérico são afetadas pela sua composição, além da influência da cristalinidade e da massa molar dos polímeros. A presença de outro componente, como nas blendas poliméricas, ou devido ao uso de aditivos é responsável por comportamentos e aplicabilidades distintas. Como exemplo de uso de estruturas multicamadas podem-se citar as embalagens flexíveis, que são amplamente utilizadas nas indústrias frigoríficas, devido a simples adaptação às linhas de produção, aos diferentes tipos de produtos, facilidade de manuseio, transporte e proteção ao alimento.

Este trabalho tem por objetivo analisar o uso da água com plastificante natural de uma embalagem flexível multicamada de polietileno de baixa densidade, poliamida e adesivo químico. As diferentes concentrações do plastificante serão estabelecidas por umidades relativas crescentes, no ambiente em que será exposto o filme.

7.2. Materiais e método

7.2.1. O filme multicamada

A embalagem estudada foi fornecida por um frigorífico local, sendo utilizada para o envase a vácuo de lingüiça calabresa, paio, bacon, dentre outros produtos defumados.

O filme estudado é composto por cinco camadas, sendo as mais externas de PEBD e a interna de poliamida. Devido à não interação química entre estes compostos, o adesivo químico é responsável pela união das camadas. A espessura total do filme é de 120 μ m, sendo 36 μ m de poliamida e 84 μ m de PEBD (30% de poliamida).

7.2.2. Preparo das amostras, acondicionamento e medida de espessura.

Foram preparados corpos-de-prova com 25mm de largura e 100mm de comprimento com a embalagem utilizada no produto cárneo curado estudado. Foram utilizados dez corpos-de-prova por experimento retirados ao longo da direção transversal à fabricação do filme, realizando-se 5 medidas de espessura em cada um deles, o que totaliza 50 determinações. A espessura do filme foi considerada como a média das leituras. As medidas devem ser realizadas a pelo menos 6mm da borda. A espessura de cada amostra foi medida com um micrômetro digital (Mitutoyo Co., Japão) com uma precisão de $\pm 0,001$ mm. Anteriormente as medições as superfícies de medição do micrômetro foram limpas com éter de petróleo, pois se encontravam com óleo anticorrosivo.

7.2.3. Determinação das propriedades mecânicas

Para a determinação das propriedades mecânicas se utilizou um texturômetro (TA-TX2, Stable Micro Systems, England). O módulo de Young (E) foi calculado a partir da região linear da curva de tensão x deformação, entre 0,00 e 1,00% de alongamento. A resistência do material foi calculada através da área abaixo da curva de tensão x deformação. A separação inicial das garras foi de 70mm e a velocidade do teste de 0,2mm/s. Cada medida de tensão de ruptura (σ), alongamento máximo, resistência e módulo de Young foram a média de 10 amostras do filme. As amostras analisadas no máximo em 20 minutos após a sua remoção da cuba de acondicionamento, a fim de minimizar os efeitos de absorção ou desorção de água.

As propriedades mecânicas foram estabelecidas para diferentes umidades relativas, buscando avaliar o comportamento da água como plastificante do filme. Para tal, foram utilizadas soluções supersaturadas de sais, para a faixa de umidade relativa de 41% a 96%, como apresentado na Tabela 7.1. As amostras foram acondicionadas em dessecadores com as UR desejadas, por no mínimo 96h.

Tabela 7.1 – Umidade relativas obtidas com soluções salinas supersaturadas a 35°C.

| Soluções Salinas | UR (%) 35°C |
|---|--------------------|
| Carbonato de Potássio ($K_2CO_3 \cdot 6H_2O$) | 41 |
| Nitrato de Magnésio ($MgNO_3 \cdot 6H_2O$) | 51 |
| Nitrito de Sódio ($NaNO_2$) | 62 |
| Cloreto de Sódio ($NaCl$) | 75 |
| Cloreto de Potássio (KCl) | 84 |
| Sulfato de Potássio (K_2SO_4) | 96 |

7.2.4. Análise estatística

Um aplicativo da ANOVA foi utilizado para determinar o erro dos ensaios experimentais, para a plotagem dos gráficos e para estabelecer o valor do R^2 . O teste de Duncan para múltiplas faixas de teste foi utilizado para determinar a significância entre as faixas. O teste qui-quadrado foi utilizado para determinar quais as propriedades mecânicas do filme influem mais sobre o processo de envase a vácuo de produtos cárneos curados e cozidos.

7.2.5 Análise termogravimétrica

A propriedade térmica do filme polimérico foi estudada utilizando o TGA-50 Shimadzu thermogravimetry (TG). Este método determina a perda de massa da amostra em função da temperatura ou do tempo. As medidas geradas para a construção da curva iniciaram a temperatura de 18°C, com aquecimento a taxa de 10°C/min, até a temperatura de 610°C, em atmosfera de nitrogênio.

7.2.6. Determinação do acondicionamento das embalagens

Buscando complementar os dados coletados sobre a influência da umidade relativa nas propriedades mecânicas deste filme polimérico, foram simuladas duas condições distintas de acondicionamento das embalagens, anteriormente a sua aplicação no envase de um

produto. A primeira condição analisada foi o acondicionamento das embalagens em uma câmara de umidificação e a segunda, o seu deslocamento em um túnel de umidificação.

Este procedimento foi realizado em um frigorífico local, utilizando a embalagem em estudo para o envase a vácuo de um produto cárneo curado e cozido, a lingüiça calabresa. A Tabela 7.2 mostra as condições utilizadas na câmara e no túnel de umidificação.

Tabela 7.2 – Temperatura de calibração (°C), tempo de permanência (min), temperatura máxima atingida (°C) e tempo de injeção de vapor (s), para a câmara e túnel de umidificação.

| Câmara de umidificação | Túnel de umidificação |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Estufa com injeção de vapor úmido | Estufa com injeção de vapor úmido |
| Temperatura de calibração: 38°C | Temperatura de calibração: 38°C |
| Tempo de permanência: 30 min | Tempo de permanência: 5 min |
| Temperatura máxima: 65,2°C | Temperatura máxima: 68°C |
| Tempo de injeção de vapor: 15s | Tempo de injeção de vapor 15s |

O procedimento foi realizado em triplicata, envolvendo o total de 504 amostras.

7.2.7 Pré-tratamento das embalagens

O pré-tratamento das embalagens foi realizado para verificar a ação da água como plastificante do filme polimérico. As amostras foram acondicionadas a 35°C e 96% de UR, por 24 horas. Esta condição de umidade relativa foi imposta com o uso de soluções salinas supersaturadas de sulfato de potássio. O experimento foi realizado em duplicata, sendo que cada análise compreende 168 unidades do produto.

Após as 24 horas, as embalagens foram submetidas ao procedimento convencional de envase da linha de produção de lingüiça calabresa e, posteriormente, retidas para a revisão de vácuo, por no mínimo 18 horas. Desta forma é possível identificar os agentes de lesão a

embalagem envolvidos em todas as etapas do processo de envase. O mesmo procedimento foi realizado para o branco, a fim de estabelecer o comparativo entre este pré-tratamento e o procedimento convencional de envase.

7.3. Resultados e discussão

A Tabela 7.3 apresenta os resultados de tensão de ruptura (MPa), alongamento (mm), módulo de Young (MPa) e resistência (MPa/mm) para cada UR analisada.

Tabela 7.3 – Tensão de ruptura (MPa), alongamento (mm), módulo de Young (MPa) e resistência (MPa/mm) em função da variação de UR.

| UR (%) | Tensão de ruptura (MPa) | Alongamento (mm) | Módulo de Young (MPa) | Resistência (MPa/mm) |
|--------|-------------------------|------------------|-----------------------|----------------------|
| 96 | 8,49 ± 0,06 | 9,93 ± 0,16 | 289 ± 6,89 | 2,77 ± 0,05 |
| 84 | 9,01 ± 0,11 | 10,68 ± 0,27 | 297 ± 3,57 | 2,93 ± 0,05 |
| 75 | 9,48 ± 0,09 | 8,89 ± 0,28 | 335 ± 5,97 | 3,09 ± 0,02 |
| 62 | 10,1 ± 0,02 | 9,54 ± 0,20 | 340 ± 5,11 | 3,29 ± 0,03 |
| 51 | 10,89 ± 0,14 | 10,85 ± 0,20 | 368 ± 3,26 | 3,5 ± 0,04 |
| 41 | 13,62 ± 0,15 | 10,95 ± 0,20 | 477 ± 3,40 | 4,4 ± 0,02 |

A figura 7.2 apresenta a variação da tensão de ruptura em função da umidade relativa, partindo da condição inicial de 41% até a condição final de 96% de UR. O aumento da umidade relativa induziu a redução da tensão de ruptura do filme polimérico, partindo de um valor inicial de 13,62MPa para 8,49MPa. O teste de Duncan, para $p < 0,05$, apresentou diferença significativa entre todas as faixas de umidade relativa analisadas. O coeficiente de determinação, R^2 , de 0,9761 identificou este ajuste como representativo do processo.

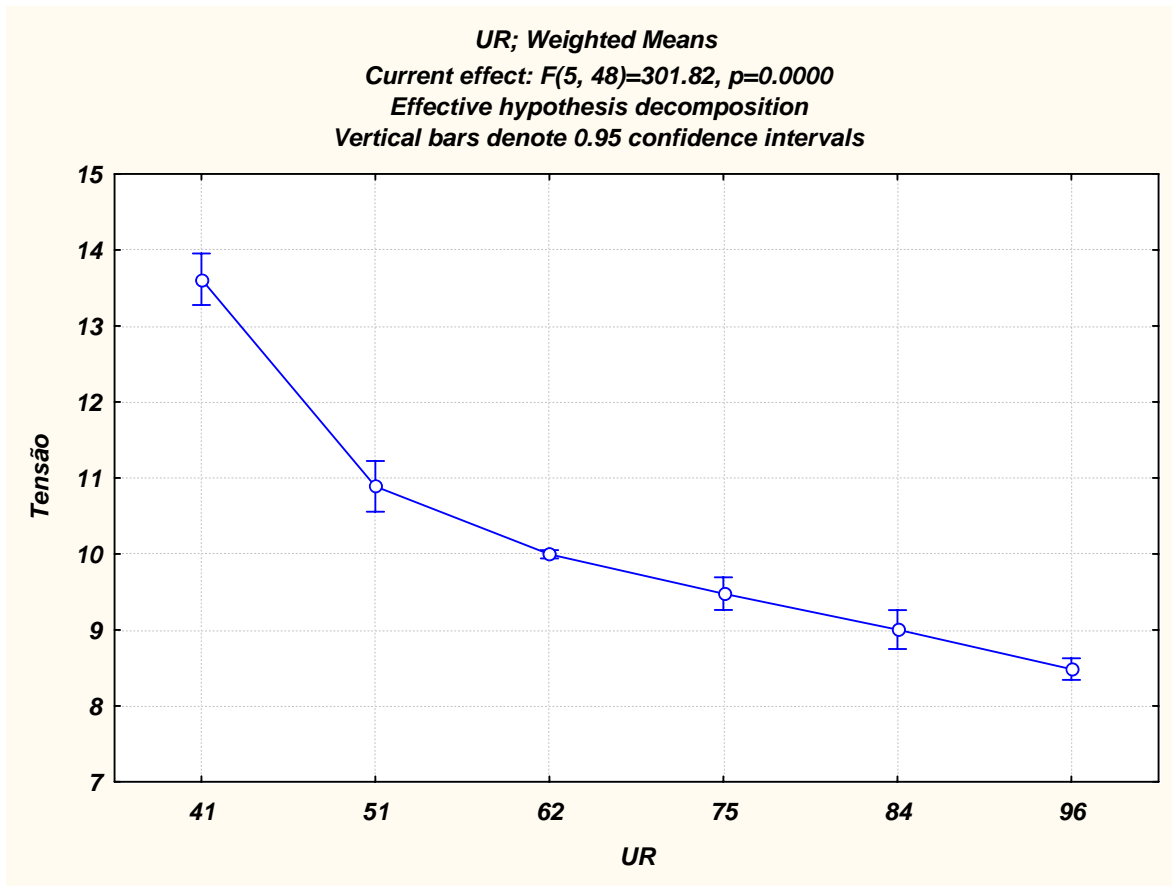


Figura 7.2. – (a) Tensão de ruptura, em MPa, em função da variação da UR.

A resistência do material é calculada através da integral da curva de tensão *versus* deformação, envolvendo tanto a região de deformação reversível (deformação elástica), quanto a região de deformação irreversível (deformação plástica). A resistência do material apresentou a tendência decrescente com o acréscimo da UR. O teste de Duncan, para $p < 0,05$, apresentou diferença significativa entre todas as faixas de umidade relativa analisadas. O R^2 de 0,9656 identificou este ajuste como representativo do processo.

Segundo Mergen (2004), o fenômeno responsável pela diminuição da resistência do filme é a absorção de água pela poliamida, que é um material higroscópico com alta polaridade. A água absorvida atua como um plastificante. As moléculas de água formam pontes de hidrogênio com a poliamida e diminuem a energia de coesão entre suas cadeias. Segundo Hodge et al. (1996, apud Mergen, 2004), a água pode ligar-se ao polímero por três

mecanismos, sendo eles: pontes de hidrogênio com grupos hidroxila da cadeia, pontes de hidrogênio com outras pontes de hidrogênio já formadas com moléculas de água e a água pode apenas se alocar em espaços vazios entre as cadeias. O maior efeito como plastificante é observado para o primeiro caso. Sobral et al. (2004) enfatiza que a redução das interações torna o filme menos resistente, o que pode ser observado, através da figura 7.3, com o aumento da presença do plastificante.

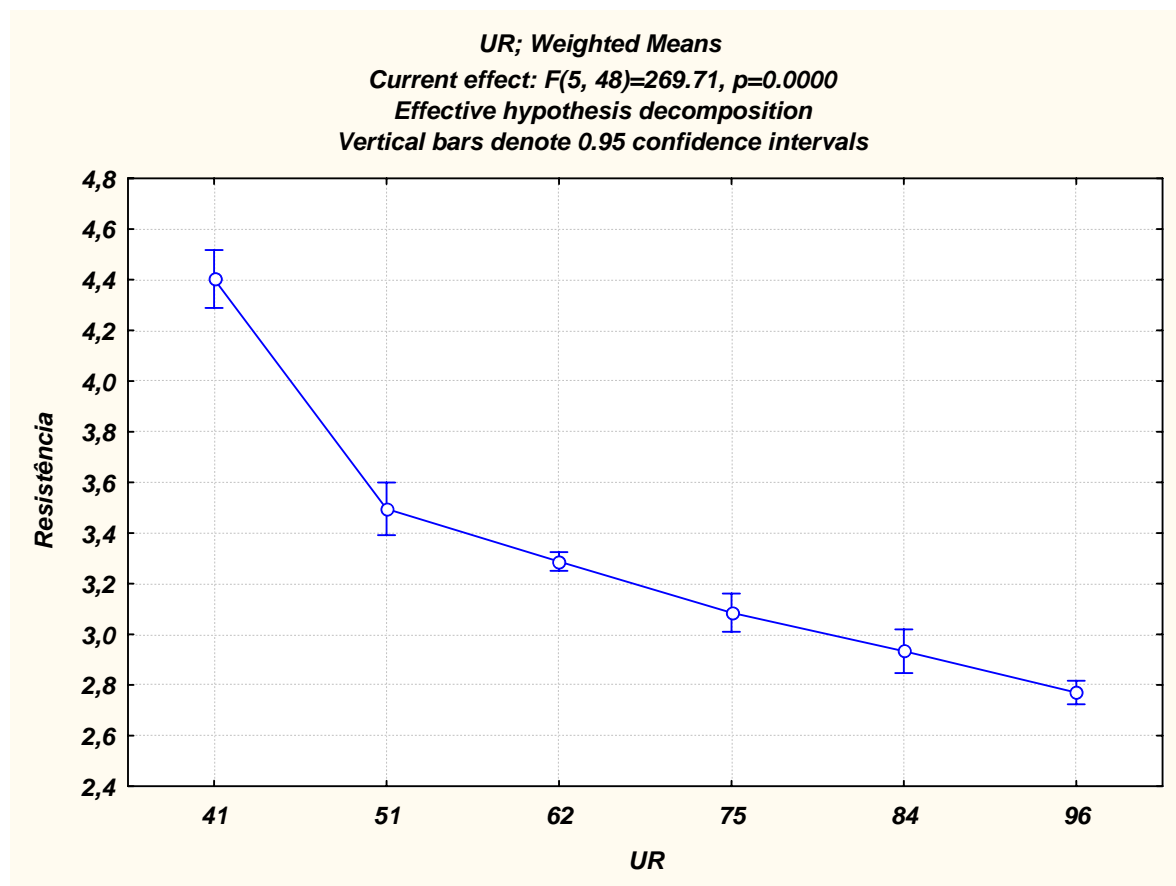


Figura 7.3 – Análise da UR na resistência do material polimérico.

O Módulo de Young é um indicador da rigidez do filme, sendo que quanto maior o módulo mais rígido será o material. A figura 7.4 mostra que com o aumento da umidade relativa há o decréscimo do módulo de Young, ou seja, o filme se torna mais dúctil. O teste de Duncan, para $p < 0,05$, apresentou diferença significativa entre a grande totalidade das faixas de umidade relativa analisadas, com exceção do intervalo entre 62 e 75% de UR e

entre 84 e 96% de UR. O R^2 de 0,9527 identificou este ajuste como representativo do processo.

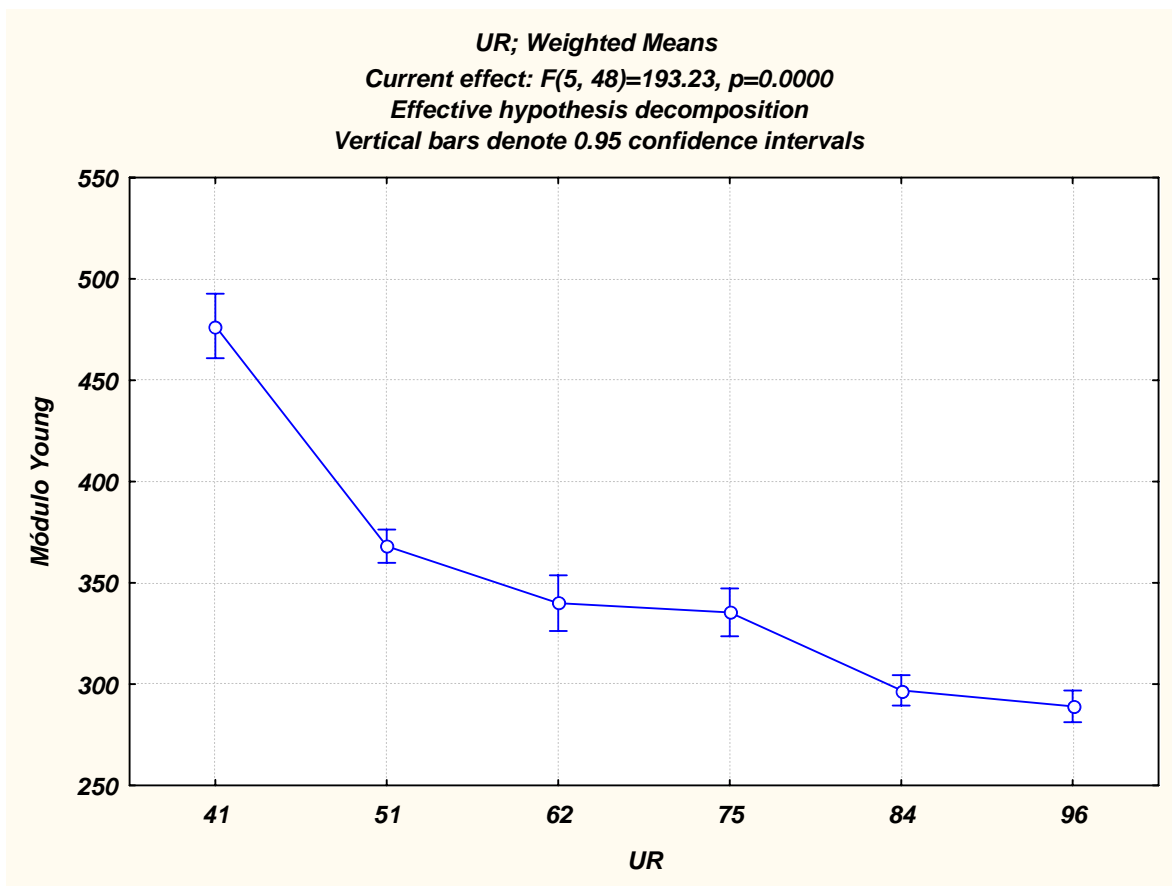


Figura 7.4 – Análise da UR no módulo de Young do material.

Mergen (2004) analisou a influência do Módulo de Young em função da temperatura para este filme estudado, e observou que, para a temperatura mais baixa de seu ensaio experimental (10°C), houve um incremento no valor do módulo em relação a valores mais elevados de temperatura (de 18 a 20°C), o que indica também o aumento de rigidez do filme com o decréscimo da temperatura. Conciliando ambos os estudos, podemos inferir que para o filme multicamada analisado o Módulo de Young sofre a influência tanto da UR, quanto da temperatura, estabelecendo-se valores mais elevados para temperaturas e umidades relativas mais baixas.

Paschoalick et al. (2004), em um estudo da influência de diferentes concentrações de um plastificante em um filme comestível afirma que a sua presença diminui as interações intermoleculares, tornando o filme menos resistente e mais elástico. O comportamento similar pode ser observado para este filme polimérico multicamada, devido ao rompimento de ponte de hidrogênio e forças de Wan der Waals. As tendências de redução da resistência do material e do Módulo de Young com a ação da umidade relativa podem ser observadas nas figuras 7.3 e 7.4.

O alongamento do filme polimérico apresentou uma tendência decrescente para as condições de umidade relativa entre 41 e 75%. No entanto, esta não se manteve para as concentrações de plastificante mais elevadas, havendo um pico no valor no alongamento em 84% de UR e retornando a tendência decrescente em 96%. No entanto os valores de espessura do filme polimérico nos ensaios de 84 e 96% de UR (120 e 118 μ m) apresentaram espessura maior do que os demais ensaios podendo ter influência direta sobre estes resultados. Enquanto para os ensaios a 41, 51, 62 e 75% de UR os valores de espessura são respectivamente, 112, 114, 115 e 113 μ m.

A análise estatística deste ensaio apresentou R^2 de 0,9527. O teste de Duncan não apresentou significância para as faixas de análise entre 41 e 51% de UR, além da não significância entre outros intervalos não consecutivos, como por exemplo, entre 51 e 84% de UR.

A figura 7.5 mostra o efeito da presença do plastificante no alongamento do filme polimérico, para umidades relativas crescentes, na faixa de 51 a 96%.

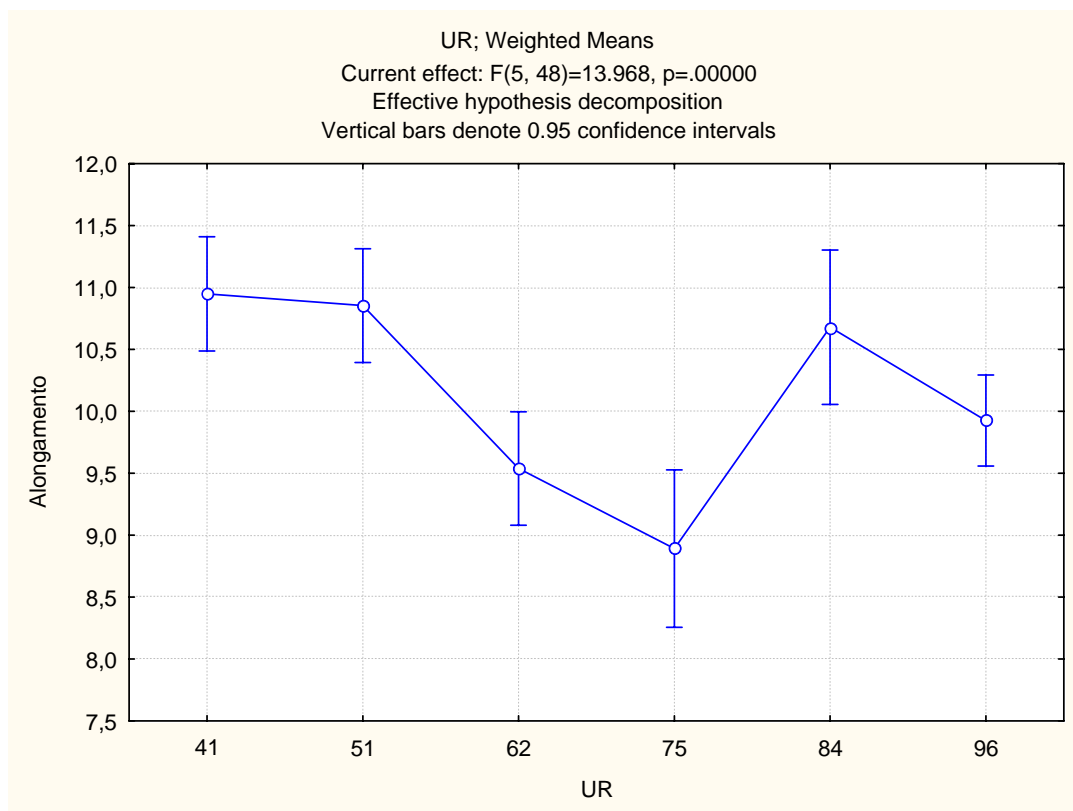


Figura 7.5 – Análise da umidade relativa no alongamento do material.

Durante o envase a vácuo de produtos cárneos curados e cozidos as propriedades mecânicas do filme polimérico influem na ocorrência de lesões. Para saber qual destes parâmetros influem mais sobre este processo, fez-se inicialmente um estudo da influência através dos Testes χ^2 e nível p.

Tabela 7.4 – Teste de probabilidade tipo 3 de distribuição log normal ($p < 0,05$) para o envase a vácuo de produtos cárneos curados e cozidos.

| Propriedade mecânica | Graus de Liberdade | χ^2 | p |
|----------------------|--------------------|-------------------------|----------------------|
| Tensão | 1 | $1,0317 \times 10^2$ | 0,000 |
| Alongamento | 3 | $3,5184 \times 10^{13}$ | 0,000 |
| Módulo de Young | 17 | $9,3458 \times 10^{12}$ | 0,000 |
| Resistência | 0 | 0,0000 | $3,0 \times 10^{30}$ |

O nível p (Tabela 7.4) indica que a tensão, o alongamento e o módulo de Young são significativos para descrever os resultados, e o χ^2 indica que há associação apenas entre estas três propriedades mecânicas e o envase a vácuo de produtos cárneos curados e cozidos, sendo que, nos ensaios realizados, a resistência não teve influência significativa sobre esta resposta.

A figura 7.6 apresenta a curva de perda de massa em função do aquecimento da amostra, obtida pela análise termogravimétrica.

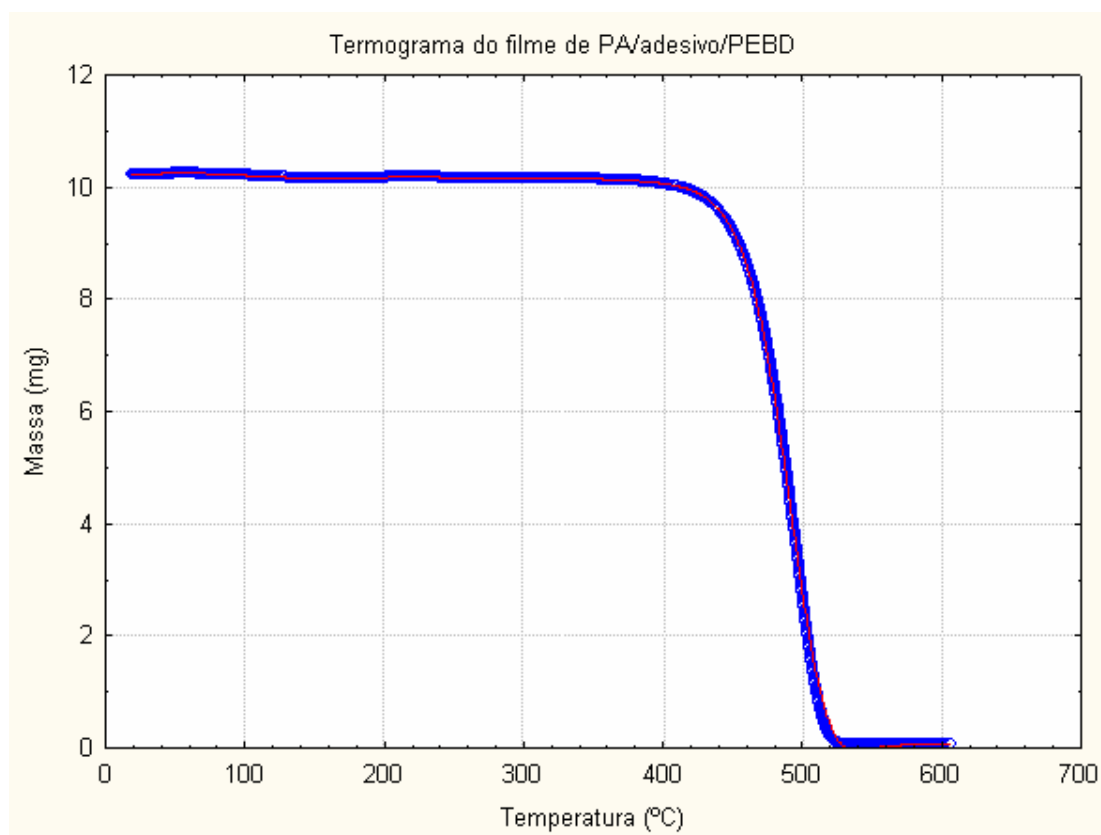


Figura 7.6 – Termograma do filme polimérico.

De acordo com Langarón et al (2001), a perda de água ligada ao polímero através de pontes de hidrogênio com o grupo carboxila da cadeia é responsável pela maior variação de massa; cerca de 61 a 83% da água absorvida pela poliamida, em picos de temperatura. A figura 7.6 mostra que até aproximadamente 100°C não ocorreu perda de massa da amostra. A partir deste ponto inicia-se a dissociação da maior parte das moléculas de água

absorvidas pelo material, estendendo-se até a aproximadamente 130°C. Neste intervalo a massa de água volatilizada é de 0,3% do total da amostra. A ocupação de espaços vazios da estrutura polimérica pela água é responsável pela perda de água em temperaturas mais baixas, o que não foi observado neste termograma. Este resultado enfatiza a discussão apresentada para a figura 7.3, que defende a formação de pontes de hidrogênio entre a molécula de água e a poliamida, com a conseqüente queda da energia de coesão entre as cadeias do polímero e a redução de sua resistência.

A figura 7.6 apresenta ainda a curva de degradação da poliamida e do polietileno. Devido a ambos os polímeros apresentarem decomposição térmica semelhante, foi identificado apenas uma inclinação na curva. A menor temperatura em que pode ser detectado o início da variação de massa é de aproximadamente 315°C e a menor temperatura que indica que o processo responsável pela variação de massa foi concluído é de 530°C.

A fim de complementar os dados obtidos nesta análise laboratorial, foram simuladas duas condições de estocagem para submissão das embalagens, buscando assim analisar o impacto deste tratamento na ocorrência de lesões no envase a vácuo de um produto cárneo curado. A Tabela 7.5 apresenta os agentes causadores de lesão e o número que estes representam no total de defeituosos provenientes do envase, para as embalagens submetidas a câmara de umidificação, ao túnel de umidificação e ao branco.

Tabela 7.5 – Descrição do tipo de acondicionamento com os respectivos agentes de lesão do filme polimérico.

| Tipo de acondicionamento | Branco | Túnel | Câmara |
|-----------------------------|--------------------------|-------|--------|
| Agente de lesão | Número de representantes | | |
| Agente misto | 1 | 4 | 3 |
| Soldagem parcial | 2 | 2 | 3 |
| Selo | 2 | 1 | 2 |
| Esteira | 2 | 0 | 0 |
| Vinco | 10 | 10 | 3 |
| Total de defeituosos | 17 | 17 | 11 |

Os agentes de lesão à embalagem foram classificados em cinco diferentes categorias: os agentes mistos, os de soldagem parcial, os de selo, os de esteira e os de vincos. Estes são definidos, respectivamente como: agentes mistos de mão-de-obra e seladora, ocasionando pregas na soldagem, o que possibilita o aparecimento de regiões de troca gasosa; soldagem parcial da abertura dos pacotes; ao atrito da embalagem com o selo plástico de identificação da marca do produto ou com a esteira de rolante; ao atrito dos vincos da embalagem, provenientes da extração do ar do interior dos pacotes, com as caixas de papelão, utilizadas como embalagem secundária.

A tabela 7.5 mostra que a submissão das amostras ao túnel de umidificação não apresentou nenhuma melhoria em relação ao teste do branco, ambos com 17 defeituosos. Já para a câmara de umidificação ocorreu o decréscimo de 35,3% do total de defeituosos, percentagem correspondente aos 11 representantes da câmara em relação aos 17 do branco.

A figura 7.7 apresenta o número de defeituosos para cada tipo de acondicionamento da embalagem.

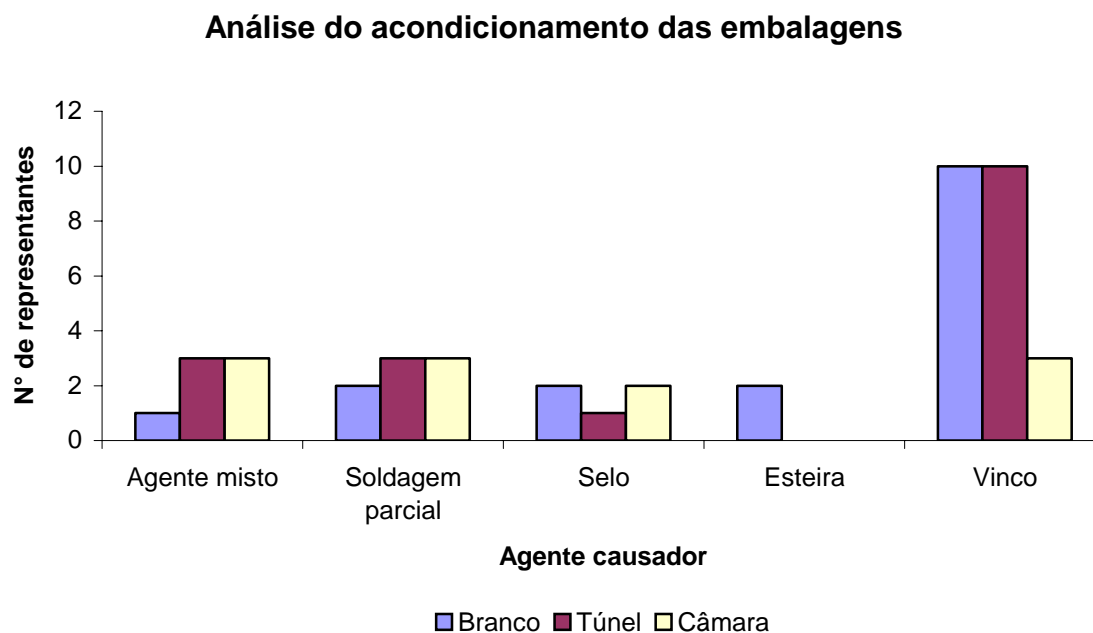


Figura 7.7 – Análise do acondicionamento das embalagens, segundo o agente causador, para o branco, túnel e câmara de umidificação.

O agente de lesão que sofreu maior influência do tipo de acondicionamento foi o de vinco. Uma possível explicação para a redução de 10 representantes, no teste do branco e do túnel de umidificação, para apenas 3 representantes, no teste da câmara de umidificação, está na ação da água com plastificante do filme polimérico. De acordo com Garcia, Padula e Sarantópoulos (1989), a água absorvida pelo polímero age como plastificante, diminuindo a energia de ativação para a difusão, “afrouxando” a estrutura. Os vincos da embalagem são regiões de tensão propícias para o rompimento do filme. A diminuição desta tensão, devido à ação de um plastificante, resulta na redução do número de defeituosos.

Visto que o acondicionamento das embalagens em câmaras de umidificação se mostrou mais eficaz na redução do número de defeituosos provenientes do processo de envase foi simulado, na linha de produção de lingüiça calabresa, o pré-tratamento das embalagens a 96°C e a 35% de UR, por 24 horas. A Tabela 7.6 apresenta a incidência de lesões para o filme submetido ao pré-tratamento e para o branco.

Tabela 7.6 – Incidência de lesões para o experimento em duplicata e para o teste do branco.

| | Repetição 1 | Repetição 2 | Branco 1 | Branco 2 |
|----------------------|-------------|-------------|------------|------------|
| Incidência de lesões | Ausência | Ausência | 5 unidades | 4 unidades |

Este resultado está de acordo com o efeito da água como plastificante do filme polimérico e se mostrou eficaz na redução e controle da incidência de defeituosos no processo de envase de produtos cárneos curados e cozidos. Outro aspecto importante que pode ser abstraído é o fato de que a queda de resistência do polímero, com o aumento da umidade relativa (como mostra a figura 7.3) não afeta negativamente o processo de envase.

7.4. Conclusão

A concentração de plastificantes influencia as propriedades físicas do filme, através da redução da tensão de ruptura, módulo de Young e resistência. O alongamento do filme

polimérico apresentou uma tendência decrescente para as condições de umidade relativa entre 41 e 75%. A influência das condições ambientais nas propriedades mecânicas do filme não se restringe à umidade relativa, mas também à temperatura, tal como exposto para o Módulo de Young, que assume valores mais elevados em temperatura e umidades relativas mais baixas. O acondicionamento do filme, em câmaras de umidificação, resultou na redução de 35,3% na ocorrência de defeituosos durante do envase a vácuo de um produto cárneo curado e cozido. Já o pré-tratamento das embalagens a 35°C, 96% de UR, por 24 horas, se mostrou altamente eficaz na redução e controle dos defeituosos provenientes do envase a vácuo de produtos cárneos curados, com ausência de lesões.

7.5. Agradecimentos

A autora agradece ao Laboratório de Propriedades Físicas, da Universidade Federal de Santa Catarina, por auxiliar nos ensaios mecânicos realizados, e à Professora Mara Novy Quadri, pela colaboração no desenvolvimento do trabalho.

CAPÍTULO VIII

CONCLUSÕES

A evidência mais ampla sobre o envase a vácuo, com embalagem flexível, de produtos cárneos curados e cozidos é o percentual de 5,25% de substituição das embalagens. Sendo a etapa de encaixotamento responsável pela maior parcela destas perdas. Apesar do pequeno impacto da etapa de revisão de vácuo no percentual de perdas, este se mostra muito preocupante, pois as lesões originadas nesta fase alcançarão o consumidor final.

A análise de todo o processo de envase mostra que dentre os agentes de perda de vácuo, o de maior impacto é o agente misto (prega na região da soldagem ocasionada por influência da mão-de-obra e do equipamento de selagem), seguido dos vincos na embalagem, provenientes da extração do ar.

A análise da percentagem de defeituosos para cada etapa do envase apresentou a média de 4,4 amostras defeituosas no universo de 240 unidades, avaliadas para a etapa de encaixotamento. Para esta mesma etapa, observou-se que 47% do total de defeituosos se localizam em vincos provenientes da extração do ar do interior da embalagem. A soldagem parcial representou 24% do total de defeituosos.

Concluiu-se, ainda, que o filme frontal da embalagem tratado com a descarga corona representa 87,5% do total de lesões observadas. Através do mapeamento das lesões foi possível identificar que além da tendência de ocorrência de furos na lâmina frontal da embalagem, há também a propensão destas lesões se localizarem na região lateral do filme com tratamento corona. Com base nestas conclusões, como trabalho proposto, fica a sugestão de avaliar o comportamento da embalagem tratada com corona apenas na faixa central de impressão, no envase a vácuo de produtos cárneos curados e cozidos.

As propriedades mecânicas dos filmes foram modificadas pela presença do plastificante. O aumento da concentração de plastificantes influencia as propriedades através da redução da tensão de ruptura, módulo de Young e resistência. O alongamento do filme polimérico apresentou uma tendência decrescente para as condições de umidade relativa entre 41 e 75%. A tensão, o alongamento e o módulo de Young são significativos para descrever os resultados, e há associação apenas entre estas três propriedades mecânicas e o envase a vácuo de produtos cárneos curados e cozidos, sendo que, nos ensaios realizados, a resistência não teve influência significativa sobre esta resposta.

O envase a vácuo de lingüiça calabresa com a embalagem pré-tratada a 35°C e 96% de UR mostrou que a ação da água como plastificante do filme, afetou positivamente o processo de envase, sendo responsável pela ausência de defeituosos. É importante enfatizar que a redução da resistência do filme com o aumento da umidade relativa não trouxe nenhuma consequência negativa ao processo de envase.

Este estudo explicitou algumas das deficiências dos sistemas atuais de envase a vácuo de produtos cárneos curados. No entanto, poucos trabalhos acadêmicos são desenvolvidos neste sentido, sendo que a grande maioria dos estudos se concentra no desenvolvimento de novos filmes poliméricos, o que restringe o conhecimento na área e a maneira de agir para minimizar as perdas e o reprocesso de produtos.

Fazem-se necessários novos estudos a fim de avaliar a influência das condições de umidade relativa na taxa de permeabilidade ao vapor de água e a gases para este filme polimérico.

CAPÍTULO IX

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alcântara R. M. **Estudo das propriedades micro e macroscópicas de pseudo redes poliméricas interpenetradas (pseudo-RPIs) à base de resina epóxi para aplicações na área Odontológica.** 206 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

Araújo R.G., **Análise das propriedades micro e macroscópicas de blendas de poliamida 4,6 / poliamida 6.** 59f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

Barreto P.L.M., **Propriedades Físico-Químicas de Soluções Formadoras e de Filmes de Caseinato de Sódio Plastificado com Sorbitol.** 114f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

BRASIL. Portaria nº1.004, de 11 de novembro de 1998. Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, 14 dez. 1998.

Cassens, Robert G. **Composition and safety of cured meats in the USA.** Food Chemistry, Vol. 59, No. 4, p 561-566, 1997.

CODEX STAN 233-1969, Codex Sampling plans for prepackaged foods (AQL 6.5), 1-9.

Embanews. **Anuário brasileiro de fornecedores de embalagem**, 2005.

Fernández E. et al, **Changes in the physicochemical properties and organoleptic quality of galician chorizos during curing and after vacuum-packing.** Food Chemistry Vol. 60, Nº 4, p. 555-558, 1997.

Fernández E., Odériz M.L., Rodríguez M.A **Sensory characteristics of Galician chorizo sausage packed under vacuum and under modified atmospheres.** *Meat Science* Vol 62, p. 67-71, 2002.

Garcia E. E. C., Padula M., Sarantópoulos C. I. G. L. **Embalagens plásticas: propriedades de barreira.** CETEA/ITAL. Campinas, 1989.

González B., Díez V. **The effect of nitrite and starter culture on microbiological quality of “chorizo” – a Spanish dry cured sausage.** *Meat Science*, Vol. 60, p 295-298, 2002.

Jonquière A., Clément R., Lochon P. **Permeability of block copolymers to vapors and liquids.** *Progress in Polymer Science*, Vol 27, p 1803 – 1877, 2002.

Langarón et al. **Study of the influence of water sorption in pure components and binary blends of high barrier ethylene-vinyl alcohol copolymer and amorphous polyamide and nylon-containing ionomer.** *Journal of Polymer*, Vol 42, p 9531-9540, 2001.

Lucas E.F., Soares B.G., Monteiro E. **Caracterização de Polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica.** Rio de Janeiro. E-papers, 2001.

Matsunaga M., Whitney P., **Surface changes brought about corona discharge treatment of polyethylene film and effect on subsequent microbial colonisation.** *Polymer Degradation and Stability* Vol.70, p.325-332, 2000.

Mergen I. Z., **Estudo da perda de vácuo em embalagens plásticas multicamadas para produtos cárneos curados e cozidos.** 115f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

Oliveira L.M. e Sarantópolis C.I.G.L., **Resfriamento e Congelamento na Indústria da Carne,** p 67-75, 1996.

Park S., Jin J. **Effect of Corona Discharge Treatment on the Dyeability of Low-Density Polyethylene Film**. Journal of Colloid and Interface Science. Vol. 236, p. 155-160, 2001.

Santana A. L. **Complexos Formados entre Poli(4-vinilpiridina) e Sais de Cobre (II): Propriedades Térmicas, Espectroscópicas e Eletroquímicas**. 60f Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

Sarantópoulos C.I.G.L., Oliveira L. M. **Resfriamento e Congelamento na Indústria da Carne**, p.67-75, 1996.

Sarantópoulos, C.I.G.L. et al. **Embalagens para produtos cárneos**. Campinas. CETEA/ITAL, p. 22-3, 1991.

Sarantópoulos C.I.G.L. et al. **Embalagens Plásticas Flexíveis: Principais polímeros e avaliação de propriedades**. Campinas. CETEA/ITAL, 2002.

Sarantópoulos, C.I.G.L., Antônio, J. T. **Novas embalagens para carne “in natura”**, Anais Piracicaba: ESALQ/USP, 9p, 2003.

Seeböck R. et al., **Surface modification of polyimide using dielectric barrier discharge treatment**. Surface and Coatings Technology. p. 455-459, 2001.

Sellin Noeli, **Descarga corona aplicada a processos industriais para melhoria da adesão superficial de materiais**. 36f, 2004.

Varnam A. H.; Sutherland J. P. **Carne y productos cárnicos: tecnología, química y microbiología**. Zaragoza: ACRIBIA, 423p, 1998.

Venturine A., **Embalagens de transporte (masterpack) com atmosfera modificada e absorvedores de oxigênio para o aumento da vida útil de carne bovina**. 103f.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

Vieira I., **Efeito do copolímero de etileno-propileno-dieno enxertado com anidrido maleico nas propriedades de blendas de poliamida/EPDM e poliamida/PET.** 80f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

Xu W., Liu X, **Surface modification of polyester fabric by corona discharge irradiation.** Journal of. European Polymer Vol. 39, p.199-202, 2003.

Xu Z. -K., Böhning M., Schultze J. D., Li J.-T., Springer J. **Gas transport properties of poly (phenylene thioether imide)s.** Polymer, Vol. 38, N° 7, p 1573 – 1580, 1997.

Zanardi et al. **Lipid and colour stability of Milano-type sausages: effect of packing conditions.** Meat Science, Vol. 61, p 7-14, 2002.